# [illegible]SCHRIFT

[illegible]

# PHYS[illegible]SCHE CHEMIE

## STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-[illegible], [illegible], [illegible]-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-[illegible], [illegible], GULDBERG-Kristiania, GUYE-[illegible], [illegible], [illegible], [illegible]-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, [illegible], [illegible], [illegible]-Paris, [illegible]-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, [illegible]-St. Petersburg, L. MEYER-Heidelberg, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-[illegible], NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-[illegible], [illegible], RAOULT-[illegible], RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-[illegible], [illegible]-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-[illegible], [illegible], WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

**WILH. OSTWALD** UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

**M. BODENSTEIN** UND **C. DRUCKER**

---

**107. BAND, 3./4. HEFT**

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

[illegible]

[illegible] 1920

[illegible]

# Inhalt.


Seite

*B. Iliin*, Zur allgemeinen Theorie der Sorptionserscheinungen . . . . . 145

*Hugo Stintzing*, Röntgenographisch-chemische Untersuchungen I. Röntgenspektra und Periodisches System . . . . . 154

*Hugo Stintzing*, Röntgenographisch-chemische Untersuchungen II. Die Röntgenmethodik. (Mit 2 Figuren im Text) . . . . . 163

*H. W. Gonell* und *H. Mark*, Röntgenographische Bestimmung der Strukturformel des Hexamethylentetramins. (Mit 18 Figuren im Text) . . . . . 181

*P. Walden* und *Herm. Ulich*, Über die Beweglichkeit einwertiger Ionen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur . . . . . 219

*L. Gurwitsch*, Zur Kenntnis der heterogenen Katalyse . . . . . 235

*Josef Holluta*, Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen VII. Die Manganatreduktion durch Formaldehyd. (Mit 1 Figur im Text) . . . . . 249

*Jarosław Przeborowski*, Über den Einfluss der Neutralsalze auf das Potential der Wasserstoffelektrode. (Unter Mitwirkung von M. Fleissner und A. Sabrodina) 270

*Franz Simon*, Die chemische Konstante des Quecksilbers. (Mit 1 Figur im Text) 279

*A. Lüthy*, Absorptionsspektra im Ultravioletten von ungesättigten Verbindungen. Dampfspektra von Acolein, Crotonaldehyd und Glyoxal. (Mit 10 Figuren im Text) . . . . . 285



# Wilhelm Ostwalds Schriften

| | broschiert | geb. |
|---|---|---|
| Abhandlungen und Vorträge | 8,5 | 11 |
| Elektrochemie | | 50 |
| Die Forderung des Tages. 2. Aufl. | 6 | 8,5 |
| Der energetische Imperativ. 1. Reihe | 6 | 8,5 |
| Große Männer. Bd. I. 5. Aufl. | 7 | 10 |
| Monumentales und dekoratives Pastell | 1,5 | |
| Prinzipien der Chemie | 7 | 9,4 |
| Sprache und Verkehr | 0,75 | |
| Der Werdegang einer Wissenschaft | 4 | 6 |
| Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft | 3,75 | |

Die Preise sind Goldmarkpreise.

Ostwalds Klassiker 1—210 Verzeichnis auf Wunsch.

**Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.**
**Leipzig, Markgrafenstraße 4**

# Die Beugung von X-Strahlen durch Kristalle

Nobelvortrag von

**William Lawrence Bragg**

Mit 2 Tafeln. Br. Goldmark 0,50

# Zur allgemeinen Theorie der Sorptionserscheinungen.

Von

**B. Iliin.**

(Aus dem Physikalischen Institut des Moskauer Wissenschaftlichen Instituts.)

(Eingegangen am 28. 8. 23.)

Die Sorptionserscheinungen (Adsorption und Absorption) sind von grosser Bedeutung sowohl für die Physik und die Chemie (Oberflächenenergie, Kapillarkräfte), als auch für die Biologie (Erscheinungen der Assimilation seitens der Gewebe, des Wachstums und der Ernährung). Im Allgemeinfall ist, wie eine Reihe von Untersuchungen gezeigt hat[1]), die Sorption eine komplexe Erscheinung, die aus Adsorption, Absorption und einer chemischen Wechselwirkung zusammengesetzt sein kann. Ausserdem scheint eine Reihe von Übergängen zwischen Adsorption und chemischer Verbindung zu existieren — alles wird durch die Stärke der Verknüpfung bedingt.

## I. Verlauf der Sorption in der Zeit.

Wenn man vom allereinfachsten Falle ausgeht, so darf man annehmen, dass die Veränderung der Konzentration der absorbierten Substanz $dc$ während der Zeit $dt$ durch das Verhältnis

$$dc = \varphi(N)\,dt - \psi(c)\,dt \qquad (1)$$

bestimmt wird, wo das erste Glied den Zufluss der zu absorbierenden Substanz in das Sorbent; $\varphi(N)$ die zunehmende Funktion von $N$,

[1]) van Bemmelen, Die Absorption, Dresden 1910; Mc Bain, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 471 (1909); Löwenstein, Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 69 (1909); Rakowski, Adsorption, Dissertation (russisch); Schiloff, Adsorption der Elektrolyte und Molekularkräfte (Monographie); Bergter, Ann. d. Physik **37**, 472 (1917); Oryng, Kolloidzeitschr. **22**, 149 (1918).

$N$ die Zahl der freien Verbände des Sorbents bedeuten. Das zweite Glied der Gleichung gibt die Abnahme für denselben Zeitraum; im Einzelfall findet diese Abnahme infolge von Wärmebewegung statt; $\psi(c)$ ist die zunehmende Funktion von $c$, wo $c$ die Konzentration des absorbierten Stoffes im Sorbent ist.

Am einfachsten ist es vorauszusetzen, dass

$$\varphi(N) = \alpha N = \alpha(a - c)$$

ist, wo $\alpha$ und $a$ Konstanten sind, da während des Verlaufes des Prozesses die Anzahl der freien Verbände $N$ abnimmt infolge ihres Ersatzes durch die zuströmenden Moleküle; $\psi(c) = \beta c$, wo $\beta$ eine Konstante ist, da man die Abnahme des Stoffes als der Konzentration dieses Stoffes $c$ proportional annehmen kann. Bei diesen Annahmen geht Gleichung (1) in

$$dc = \alpha(a - c)\,dt - \beta c\,dt \tag{2}$$

über. Bei der Grenzbedingung für $t = 0$ und $c = 0$ ist das Integral der Gleichung (2):

$$c = \frac{\alpha a}{\alpha + \beta}\left[1 - e^{-(\alpha+\beta)t}\right]. \tag{3}$$

Für $t = \infty$ haben wir als Grenzbedeutung für $c$, welche Sorptionskapazität genannt werden kann:

$$c_\sim = \frac{\alpha a}{\alpha + \beta}. \tag{4}$$

Im Allgemeinfall ist $c_\sim$ die Funktion des Druckes oder der Konzentration $p$ und der Temperatur $T$. Auch die Gleichung (3) kann in Gestalt von

$$c = c_\sim(1 - e^{-kt}) \tag{5}$$

gegeben werden, welche formell mit der Gleichung der monomolekularen Reaktion [1]) koinzidiert; $k$ = Konstante (Funktion der Temperatur).

Differenziert man $c$ nach $t$, so erhält man für die Sorptionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot c_\sim \cdot e^{-kt}. \tag{6}$$

In manchen Fällen drücken die Gleichungen (5) und (6) gut die Resultate der Versuche [2]) aus. In vielen Fällen darf man voraussetzen, dass die Sorptionserscheinungen aus einer Übereinanderlegung von Prozessen bestehen, deren jeder nach Gleichung (5) verläuft.

[1]) Freundlich, Kapillarchemie, S. 113.

[2]) Giesen, Drud. Ann. **10**, 838 (1903); Freundlich, loc. cit.

Rakowski[1]) gibt für die Wässerung der Kolloide die Formel

$$x = x_1 + x_2,$$

wo $x_1 = a_1 (1 - e^{-k_1 t})$ und $x_2 = a_2 (1 - e^{-k_2 t})$ bedeuten.

McBain[2]) glaubt, dass die Sorption des Wasserstoffs durch Kohle aus Kondensation an der Oberfläche und Diffusion im Innern der Kohle besteht. Es erweist sich, dass das letzte Glied mit genügender Genauigkeit durch das Verhältnis

$$Q = a \left( \frac{\pi^2}{8} - e^{-kt} \right)$$

ausgedrückt werden kann, d. h. durch eine Funktion, deren Verlauf dem Verlauf der Funktion von der Gestalt (5) gleicht.

Schliesslich gibt Bergter[3]) für die Sorption der Luft durch Kohle die empirische Formel

$$m = m_1 \frac{t}{a + t} + m_2 \frac{t}{b + t},$$

welche aus der Summe zweier Glieder von der Form (5) erhalten werden kann. Für Stickstoff gibt Bergter ebenfalls das empirische Verhältnis

$$m = m_0 (1 - 0{\cdot}95\, e^{-3{\cdot}5 t} - 0{\cdot}05\, e^{-0{\cdot}15 t}).$$

## II. Gleichung der Sorptionsisotherme.

Setzt man voraus, dass das Sorptionsgleichgewicht ein dynamisches ist, so kann man die relative Veränderung infolge von Zunahme des äusseren Druckes auf $dp$ der Sorptionskapazität $\frac{dc_\sim}{dp}$ der Differenz zwischen der grenzmöglichen Bedeutung der Sorptionskapazität $c_{max}$ und der ihr gegebenen Bedeutung $c_\sim$ proportional annehmen:

$$dc_\sim = \omega (c_{max} - c_\sim)\, dp. \qquad (7)$$

Tatsächlich beim Gleichgewicht muss „die Zahl der Moleküle des absorbierten Stoffes, die während einer Sekunde in Verbindung mit dem Sorbent treten", $N_1$ „der Zahl $N_2$ der Moleküle, welche diese Verbindung lösen (ausdampfen) — zur gleichen Zeit" dieselbe sein:

$$N_1 = N_2.$$

Beim Übergang zu einem anderen äusseren Druck oder zu einer anderen Konzentration beim Gleichgewicht:

$$N_1' = N_2',$$

[1]) Zeitschr. f. Chemie und Industrie der Kolloide **12**, 19 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 477 (1909).
[3]) Ann. d. Physik **37**, 509 (1912).

aus der letzteren Gleichung die erstere abstrahierend, erhalten wir $N_1' - N_1 = N_2' - N_2$ oder $dN_1 = dN_2$, also: eine Änderung in „der Zahl der Moleküle, die während 1 Sekunde in Verbindung mit dem Sorbent treten", beim Übergang von einem stationären Zustand zu einem anderen, auch stationären, wird durch die Änderung in „der Zahl der Moleküle, die diese Verbindung behufs der Wärmebewegung zur selben Zeit lösen (verdampfen)", kompensiert.

Die Veränderung der Zahl der Moleküle des absorbierten Stoffes, die während 1 Sekunde in Verbindung mit dem Sorbent treten, $dN_1$ ist erstens proportionell der Zahl der freien nocht nicht ersetzten Verbände des Sorbents $(c_{max} - c_\sim)$, wo $c_{max}$ durch die maximale Zahl der Verbände des Sorbents bestimmt wird, welche bei der vorhandenen Temperatur gebunden (ersetzt) werden können. $c_{max}$ ist Sorptionskapazität für $p = \infty$. Zweitens ist $dN_1$ proportionell der Änderung des äusseren Druckes $dp$, weil bei erhöhtem äusseren Druck oder der äusseren Konzentration $p$ wird die Zahl der Moleküle $N_1$, welche in eine Sorptionsverbindung mit dem Sorbent treten, entsprechend erhöht:

$$dN_1 = \alpha\,(c_{max} - c_\sim)\cdot dp.$$

Die Zahl der Moleküle, welche die Verbindung mit dem Sorbent während einer Sekunde lösen (kurz „verdampfen") $N_2$ — ist proportionell der Zahl der Moleküle, die zur Zeit mit dem Sorbent verbunden sind, weil gerade ein gewisser Teil (%) dieser Zahl durch die Wärmebewegung sich losreisst und in die äussere Umgebung zurückkehrt, dadurch ist $N_2$ proportionell der Sorptionskapazität $c_\sim$.

$$N_2 = \beta c_\sim.$$

Es folgt daraus, dass $dN_2 = \beta\, dc_\sim$.

Beim Übergang von einem stationären Zustande zu einem anderen, wie gezeigt wurde, $dN_1 = dN_2$ oder die geeigneten Grössen hineinschreibend:

$$\alpha\,(c_{max} - c_\sim)\,dp = \beta\, dc_\sim,$$

also die Gleichung (7), wo $\omega = \frac{\alpha}{\beta}$ Konstante ist.

Das Integral der Gleichung ist

$$c_\sim = c_{max}\,(1 - e^{-\omega p})\ ^{1}). \qquad (8)$$

---

1) S. Kroekers Formel in Nernsts Theoret. Chemie, S. 529 (1913). In dem Fall, wenn ein allmählicher Übergang vom äusseren Druck oder von der Konzentration $p_e$ zum Druck oder zur Konzentration an der Grenze $p$ vorhanden ist, so wird $p = f(p_e)$ und die Isothermegleichung wird entsprechend komplizierter.

Die Isothermegleichungen von Schmidt[1])

$$\lg \frac{S}{S - c_\sim} - A c_\sim = kp$$

und von Arrhenius[2])

$$\frac{dc_\sim}{dp} = k \frac{S - c_\sim}{c_\sim^n}$$

gehen bei $A = 0$ und bei $n = 0$ in die gegebene Gleichung (8) über.

Langmuirs Formel[3]), die auch von Eucken[4]) gegeben ist, kann aus der allgemeineren Formel (8) erhalten werden. Und in der Tat ist

$$c_\sim = \frac{c_{\max}\, \omega p}{1 + \omega p}$$

(d. h. Langmuirs Formel), wenn $e^{\omega p}$ in eine Reihe nach den Potenzen von $\omega p$ gebracht wird und man sich mit der ersten Annäherung begnügt.

## III. Gleichung der Kinetik bei in der Zeit variablem äusseren Druck.

Wie aus II ersichtlich ist, hängt die Sorptionskapazität $c_\sim$ von $p$ ab. Deshalb verändert sich in den Fällen, wenn der äussere Druck $p$ sich in der Zeit verändert, $c_\sim$ in der Kinetikgleichung (5) ebenfalls nach Gleichung (8), und muss für die Konzentration des absorbierten Stoffes im Sorbent (in % von $c'_\sim$) so geschrieben werden:

$$c_t = 100 \frac{c_\sim}{c'_\sim} (1 - e^{-kt}) \qquad (9)$$

wo $c'_\sim$ die Sorptionskapazität für $t = \infty$ und $c_\sim$ die Sorptionskapazität für den gegebenen Moment $t$ bedeuten. Wir führen die nach den Formeln (5) und (9) auf Grund von Titoffs experimentellen Daten für $k$ berechneten Werte an.

Die Tabelle 1 zeigt, dass die nach Formel (5) berechneten Werte für $k$ systematisch abnehmen, während die nach Formel (9) berechneten konstant bleiben.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 716 (1910).

[2]) Das Hauptgesetz der Adsorptionserscheinungen, Meddelangen Nobelinstitut, Bd. 2 Nr. 7 (1910).

[3]) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **28** (1922).

Tabelle 1.

A. Für $NH_3$ bei 0° C. (Titoff, Dissertation S. 268).

| | Nach Formel $c = 100\,(1 - e^{-kt})$ | Nach Formel $c = 100\,\frac{c_\sim}{c'_\sim}\,(1 - e^{-kt})$ |
|---|---|---|
| $K_4$ | 1·21 | 0·29 |
| $K_6$ | 0·92 | 0·28 |
| $K_{10}$ | 0·69 | 0·29 |

B. Für $CO_2$ bei 0° C. (Titoff, Dissertation S. 314).

| | Nach Formel $c = 100\,(1 - e^{-kt})$ | Nach Formel $c = 100\,\frac{c_\sim}{c'_\sim}\,(1 - e^{-kt})$ |
|---|---|---|
| $K_5$ | 1·1 | 0·2 |
| $K_8$ | 0·7 | 0·2 |
| $K_{10}$ | 0·6 | 0·2 |
| $K_{16}$ | 0·4 | 0·2 |

Im vorliegenden Fall[1]) nimmt im Laufe der Zeit die Sorptionskapazität in einem gegebenen Moment $c_\sim$ nach und nach ab, indem sie als letzte Grenze $= c'_\sim$ wird, die dem höchsten äusseren Druck entspricht. Unter gewissen Umständen kann auch ein solcher Fall eintreten, wenn die absorbierende Masse nicht in ihrem ganzen Umfang auf einmal an der Absorption des Gases oder der Lösung teilzunehmen beginnt, sondern nach und nach immer neue Schichten des Sorbents zu absorbieren anfangen[2]).

## IV. Abhängigkeit der Sorptionskapazität von der Temperatur.

Den Zusammenhang zwischen $c_\sim$ und der absoluten Temperatur $T$ kann man feststellen, wenn man von der Annahme ausgeht, dass die Veränderung von der Sorptionskapazität $dc_\sim$ bestimmt wird durch die Gleichung:

$$dc_\sim = dA - bc_\sim dv, \tag{10}$$

[1]) Eine detaillierte Untersuchung dieser Frage ist von meinem Mitarbeiter W. Tarasoff ausgeführt worden, dessen Arbeit in kurzem im Druck erscheinen wird.

[2]) Von diesem Gesichtspunkt aus hat mein Mitarbeiter W. Semmenntschenko die Absorption seitens der Stärkekörner untersucht, wenn man annehmen kann, das dieses Korn, in die Lösung getaucht, nicht sogleich mit seiner Gesamtmasse zu absorbieren beginnt, sondern die Absorption sich auf die oberflächlichen Schichten beschränkt und erst nach und nach tiefer hineindringt. Die Arbeit befindet sich im Druck.

wo $dA$ die Veränderung von $c_\sim$ bedeutet, welche der Temperaturveränderung der Zahlen der Sorptionsverbände entspricht, aber $bc_\sim dv$ von der Veränderung $dv$ der Geschwindigkeit der Moleküle $v$ abhängt. Da $dA$ gleich Null angenommen werden kann, so ist das Integral der Gleichung (10)

$$c_\sim = c_0 e^{-\delta \sqrt{T}} \tag{11}$$

wo $c_0$ und $\delta$ Konstanten sind.

Tabelle 2.

A. Stickstoff $\log p = 1{\cdot}00$ (empirische Daten aus Titoffs Dissertation „Über die Adsorption der Gase mit Kohle". Moskau 1910).

| $T$ in Grad | $(\log c_\sim)_{beob.}$ | $(\log c_\sim)_{ber.}$ | Differenz |
|---|---|---|---|
| 223 | 0·73 | 0·68 | + 0·05 |
| 273 | 0·57 | 0·54 | + 0·03 |
| 323 | 0·43 | 0·43 | ± 0 |
| 373 | 0·32 | 0·32 | ± 0 |
| 423 | 0·22 | 0·21 | + 0·01 |

B. Kohlensäure (J. F. Homfray).

| $T$ in Grad | $(\log c_\sim)_{beob.}$ | $(\log c_\sim)_{ber.}$ | Differenz |
|---|---|---|---|
| 455 | 0·81 | 0·77 | + 0·04 |
| 405 | 1·12 | 1·16 | − 0·04 |
| 373 | 1·43 | 1·43 | ± 0 |
| 351 | 1·63 | 1·63 | ± 0 |
| 319 | 1·92 | 1·90 | + 0·02 |

In Anbetracht der Gemeinsamkeit der hier dargelegten Vorstellungen kann das Gesetz des Einflusses der Temperatur zur Erklärung des Einflusses der Temperatur auf die Verteilung des Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln[1]), auf die Löslichkeit der Gase, die Oberflächenspannung der Lösungen usw. herbeigezogen werden.

## V. Über die anfängliche Sorptionsgeschwindigkeit.

Differenziert man Gleichung (5) und nimmt $t = 0$ an, so erhält man die Bedeutung der anfänglichen Geschwindigkeit der Sorption:

$$w_i = \left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = k \cdot c_\sim. \tag{12}$$

[1]) S. Wosnessensky. Der Einfluss der Temperatur auf die Verteilung des Stoffes zwischen zwei flüssigen Phasen. Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, Heft 1—2 (1923).

Wir sehen, dass $w_i$ nicht bloss von $c_\sim$, welche zugleich mit der Temperatur abnimmt, sondern auch von $k$ abhängt, welche mit der Temperatur zunehmen kann[1]). Für die Verknüpfung von $w_i$ mit der Temperatur kann man ein Verhältnis erhalten, wenn man von der Annahme ausgeht, die der Gleichung (1) zugrunde gelegt ist:

$$dw_i = \varepsilon_1 w_i dv - \delta_1 w_i dv, \tag{13}$$

wo das erste Glied durch den zum Sorbent gehenden Strom, das zweite durch den entgegengesetzten bestimmt wird; $\varepsilon_1$ und $\delta_1$ sind Konstanten, $dv$ ist die Veränderung der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle $v$. Das Integral dieser Gleichung ist, wenn die Geschwindigkeit der Moleküle $v$ durch $\sqrt{T}$ ausgedrückt wird:

$$w_i = w_0 e^{(\varepsilon - \delta)\sqrt{T}} \tag{14}$$

wo $\varepsilon$, $\delta$ und $w_0$ Konstanten sind.

Ist $\varepsilon > \delta$ ($k$ nimmt mit der Temperatur schneller zu als $c_\sim$ abnimmt), so nimmt die anfängliche Sorptionsgeschwindigkeit $w_i$ mit der Temperatur zu und

$$\log w_i = \log w_0 + \eta\sqrt{T} \log e, \tag{15}$$

wo $\eta = \varepsilon - \delta$ eine positive Grösse ist. Die Erfahrung bestätigt dieses theoretische Resultat[2]).

Durch den Umstand, dass die Sorptionskapazität $c_\sim$ eine abnehmende Funktion von $T$, die Sorptionsgeschwindigkeit $w$ eine zunehmende Funktion der Temperatur $T$ ist, erklärt sich leicht die tatsächlich beobachtete Kreuzung der Kurven der Sorptionskinetik für verschiedene Temperaturen[3]).

## Resultate.

Auf Grund der dargelegten Theorie wurden folgende Resultate erhalten:

1. Es wurde eine Gleichung der Sorptionskinetik in Gestalt einer Gleichung für eine Monomolekularreaktion abgeleitet, wobei gezeigt wurde, warum $c_\sim \neq a$ ist. Die empirischen Formeln einer Reihe von Autoren passen in die gegebene theoretische Abhängigkeit.

2. Es wurde eine Gleichung der Sorptionsisotherme in Gestalt von $c_\sim = c_{\max}(1 - e^{-\omega p})$ gegeben.

---

[1]) Iliin, Der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Sorptionsprozesse. Ber. d. Physik. Instituts des Mosk. Wiss. Instituts **2**, 46 (1922).

[2]) Iliin, Ber. d. Physik. Instituts des Mosk. Wiss. Instituts **2**, 40 (1922).

[3]) Iliin, Die Abhängigkeit der Quellung der Gewebe von der Temperatur, Pflügers Archiv **197**, 257 (1922).

3. Es wurde gezeigt, dass unter gewissen Bedingungen die Sorptionskapazität, die in die Kinetikgleichung aufgenommen ist, nicht konstant ist, und es wurde festgestellt, dass die auf Grund dessen eingeführte Korrektion die Übereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung erhöht. Infolgedessen wächst die Anzahl der Sorptionsprozesse die durch die Gleichung $c = c_\sim(1 - e^{-kt})$ ausgedrückt werden. Es wird die Vorstellung von der Sorptionskapazität im gegebenen Moment eingeführt.

4. Es wurde die Abhängigkeit der Sorptionskapazität $c_\sim$ von der Temperatur $T$ in Gestalt von

$$c_\sim = c_0 e^{-\delta\sqrt{T}}$$

abgeleitet, welche mit den experimentellen Daten gut stimmt.

5. Es wurde schliesslich der Einfluss der Temperatur auf die anfängliche Sorptionsgeschwindigkeit $w_i$ festgestellt, wobei gezeigt wurde, dass $w_i$ mit der Temperatur zunehmen kann, während $c_\sim$ mit $T$ stets abnimmt. Dies erklärt leicht die beobachtete Kreuzung der Kurven der Sorptionskinetik für verschiedene Temperaturen.

---

Zum Schluss halte ich es für eine angenehme Pflicht Herrn Professor Dr. P. Lasareff, Direktor des Physikal. Instituts des Moskauer Wissensch. Instituts, in dem sowohl meine als meiner Mitarbeiter Untersuchungen ausgeführt wurden, hier meinen lebhaften Dank für das rege Interesse, das er meinen Arbeiten entgegentrug, auszudrücken.

Moskau, Physik. Institut des Moskauer Wiss. Instituts.

# Röntgenographisch-chemische Untersuchungen. I.

## Röntgenspektra und Periodisches System.

Von

**Hugo Stintzing.**

[Teil einer Habilitationsschrift[1]) aus dem Physik.-chem. Institut der Universität Giessen.]

(Eingegangen am 28. 4. 23.)

### 1. Die Röntgenspektra als Grundlage der Atomtheorie.

Die Röntgenspektroskopie hat ihre grosse Bedeutung für die Chemie aus den Beziehungen der Röntgenspektra zum periodischen System der Elemente erhalten. Denn es steht seit der vollständigen Durchmessung dieser Spektra nunmehr Zahl und Reihenfolge aller Elemente fest, auch Zahl und Ort der noch unbekannten. In jüngster Zeit verringerte sich die Zahl der unbekannten auf nur noch vier durch die Entdeckung der Nr. 61 durch Hadding[2]) und Nr. 72 durch Coster[3]) auf röntgenographischem Wege.

Man stelle sich einen Augenblick vor, die Röntgenspektra seien wesentlich früher bekannt gewesen. Welchen Nutzen hätte die Chemie allein zur Entdeckung neuer Elemente, beispielsweise bei den so überaus schwer zugänglichen und zu isolierenden seltenen Erden gehabt! Eine Vorstellung hiervon gibt gerade die Auffindung des Hafniums, die durch die Methode der Röntgenspektroskopie ebenso einfach wie eindeutig war, wenn man nur an der richtigen Stelle suchte. Man muss eigentlich erstaunt sein, dass der an sich geniale Gedanke der

[1]) Weitere Teile folgen in dieser Zeitschrift. Die vollständige und erweiterte Schrift erscheint als Monographie „Die Röntgenspektroskopie im Dienste der Chemie" bei der Akademischen Verlagsgesellschaft in Leipzig, im folgenden kurz als Monogr. bezeichnet.

[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **122**, 195 (1922).

[3]) Die Naturwiss. **11**, 132 (1923); Ber. d. D. Chem. Ges. **56**, 1503 (1923).

erweiterten Bohrschen Theorie erst kommen musste, um den Hinweis zu geben, dass man das Element Nr. 72 in Zirkonmineralien suchen müsse. Denn da die Zuordnung des Tantals (Nr. 73) feststand, musste das vorhergehende Element auch in der vorhergehenden Familie gesucht werden, in der das darüberliegende bekannte Element das Zirkon ist. Gerade hieraus erkennt man, wie man sich im Labyrinth der seltenen Erden verirrt hatte, aus dem die Röntgenspektroskopie den Ausweg fand.

Die Aufgabe der Entdeckung von Elementen kann praktisch als abgeschlossen gelten. Fruchtbar dagegen ist auch heute noch die Anwendung der Röntgenspektra auf die Atomfragen.

Denn die Röntgenspektren der chemischen Elemente sind die wichtigste Stütze für die heutige Atomtheorie. Wenn auch die Methode der Röntgenspektra keinen direkten und vollständigen Aufschluss über die Einzelheiten der Atomstruktur zu geben vermochte, so baute doch Bohr unter anderem auf diesen Erkenntnissen seine Atomtheorie[1]) auf, indem sie die Bewegung der Elektronen um den von Element zu Element wachsenden Kern zu beschreiben unternimmt. Hierzu ersinnt sie einen Bewegungsmechanismus, der insbesondere die spektralen Erscheinungen in unerreichter Weise zu erklären vermag.

Man muss sich aber mit Bohr darüber klar sein, dass trotz aller Leistungen sein Modell nur ein Hilfsmittel, keine gesicherte Tatsache ist und dass der Übergang von der mechanischen Bewegung der Rotation von Elektronen um den Kern zu der elektromagnetischen Wellenbewegung völlig ungeklärt und unerklärbar ist.

Daher wird Theorie und Experiment an der Führung des Beweises für oder gegen das Bohrsche Modell voll zu arbeiten haben. Von chemischer Seite ist vor allem zu fragen, ob das Bohrsche Modell die chemischen Verwandtschaften bzw. die Periodizitäten im chemischen Charakter zu deuten vermag. Die Schalenvorstellung, die man vor allem Kossel[2]) verdankt, dessen gewissermassen statische Theorie des Atombaues der Chemie viel besser liegt, hat neue Kraft

---

[1]) Die Originalarbeiten Bohrs sind vom Verfasser ins Deutsche übersetzt worden: N. Bohr, Arbeiten über Atombau 1913—16, Vieweg 1921. Eine Reihe von Arbeiten Bohrs auf Grund seiner weiter vertieften und geklärten Anschauungen erscheint zur Zeit in Zeitschr. f. Physik **13** ff. Vollständige Literatur über die Bohrsche Atomtheorie findet sich in dem Bohr-Heft der Naturwiss. **11**, 535 (1923).

[2]) Molekülbildung als Frage des Atombaues; Ann. d. Physik **49**, 229 (1916); Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 314 (1921).

erhalten durch eine der letzten Arbeiten Bohrs[1]), in der sich die Schalen zwar nicht mehr in der alten konzentrischen Anlagerung aller neuen Elektronen auf Kugel- oder sonstigen Flächen wiederfinden, wohl aber als Bahnbereiche der neuhinzugekommenen Elektronengruppen. Hieraus ist ersichtlich, welches bedeutende Interesse die Chemie an der modernen Strukturforschung hat.

Wir sehen also, dass weniger die Frage nach der kontinuierlichen Strukturänderung von Element zu Element, die nach allgemeiner Auffassung im Kern gelegen ist, als gerade die nach der sprunghaften periodischen Strukturänderung, wie sie am stärksten bei dem Auftreten der Alkalielemente beobachtet werden musste, eine brennende Frage der Chemie ist. Diese liegt vor allem in der Oberflächennatur begründet.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass bereits im Kern diese für den Familiencharakter wichtige Struktur vorgebildet sein könnte. Bei den chemischen Fragen handelt es sich doch offenbar um Qualitätsfragen, also nicht allein um Quantitätsfragen, wie sie reine Zahlenbeziehungen darstellen. Und doch können wir die ersteren erst nach Klärung der letzteren in Angriff nehmen.

## 2. Neue Zahlen-Beziehungen im periodischen System.

Es soll nun im folgenden gezeigt werden, wie Zahlenbeziehungen, die bisher noch nicht in dieser Richtung diskutiert worden sind, wertvolles Material für derartige Fragen liefern können. Solche wurden vom Verfasser[2]) seinerzeit ohne Kenntnis der Röntgenspektra und der modernen Atomtheorie gefunden. Sie haben inzwischen eine viel tiefere Bedeutung gewonnen.

Es handelt sich um die Reihenbeziehung im periodischen System:

$$3,\ 3+1n,\ 3+2n,\ 3+3n \text{ usw.},$$

welche zuerst von Werner[3]) erkannt war. Die damals zu dieser hinzugefügte Reihe der Atomgewichtsdifferenzen ist heute ihrer Bedeutung entkleidet. Auch sie läuft auf die Zahlen der Periodizität 2, 8, 18, 32 hinaus, sobald man die Ordnungszahlen benutzt. Sommerfeld[4]) gibt diese in der Form:

$$2\cdot 1^2,\ 2\cdot 2^2,\ 2\cdot 3^2,\ 2\cdot 4^2.$$

---

[1]) Zeitschr. f. Physik **9**, 1 (1922).

[2]) Stintzing, Eine neue Anordnung des periodischen Systems; Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 500 (1916).

[3]) Neuere Anschauungen, S. 6, Vieweg 1913.

[4]) Atombau und Spektrallinien, 1. Aufl., S. 57.

Die mathematische Untersuchung derartiger Reihen zeigt nun, dass es sich um bestimmte arithmetische Reihen handelt.

Um das Folgende leichter zu erläutern, gehen wir von einer bekannten arithmetischen Reihe dritter Ordnung aus, von der Reihe der Kubik- oder Würfelzahlen:

| | |
|---|---|
| 1 8 27 64 125 | Arithmetische Reihe 3. Ordnung. |
| 7 19 37 61 | „ „ 2. „ |
| 12 18 24 | „ „ 1. „ |
| 6 6 | Konstante Differenz. |

Aus diesem Schema geht hervor, weshalb die Reihe der Würfelzahlen eine Reihe 3. Ordnung genannt wird.

Solche Reihen bilden auch die Ordnungszahlen und die Zahlen der Periodizität der Doppelperioden bzw. der Ordnungszahlendifferenz z. B. für die Edelgase:

| | |
|---|---|
| Ordnungszahlen: | 2 18 54 (118) ... |
| Ordnungszahlendifferenz: | 16 36 64 104 |
| | 20 30 40 |
| | 10 10 |

Die obige Reihe der einfachen Periodizität ist ebenfalls eine arithmetische Reihe 2. Ordnung, denn es ergibt sich das Schema:

| |
|---|
| 2 8 18 32 |
| 6 10 14 |
| 4 4 |

Allgemein stellen nun die arithmetischen Reihen 3. Ordnung Zahlen dar, welche **räumliche** Bedeutung haben, also Würfelzahlen, Tetraederzahlen u. a. m., d. h. sie zeigen die Anzahl der aneinanderzureihenden Volumeinheiten an, um zu einer grösseren, der ursprünglichen geometrisch ähnlichen Form zu gelangen.

Die durch Differenzbildung aus den arithmetischen Reihen 3. Ordnung entstehenden Reihen 2. Ordnung haben flächenhafte Bedeutung. So ist die Reihe der Quadratzahlen eine arithmetische Reihe 2. Ordnung:

| |
|---|
| 1 4 9 16 25 36 |
| 3 5 7 9 11 |
| 2 2 2 2 |

Hieraus ergibt sich die Möglichkeit folgender Interpretation der Zahlenbeziehungen. Während die Ordnungszahlen der Elemente

einer Gruppe kubischen Gesetzen gehorchen, folgen die Zahlen der Periodizität quadratischen Gesetzen. Das ist weiter nichts, als die von Born und Landé[1]) zuerst ausgesprochene Erkenntnis, die Atomkonfiguration als Ganzes räumlich aufzufassen, und auf der anderen Seite die Erkenntnis Kossels, die Oberflächen der Atome für die Erklärung der periodischen Eigenschaften heranzuziehen durch seine Vorstellung von der Schalenbildung, also einer flächenhaften Dimension.

Es wird aus diesen Überlegungen rein formaler Art ebenfalls verständlich, weshalb nach Sommerfeld die Reihe der Periodizität eine quadratische Form hat. Die Periodizität ist eben der Ausdruck einer Flächenfunktion. Und der Faktor 2 entspricht dem zweimaligen Auftreten dieser Funktion in der Entwicklung der Elemente mit steigender Ordnungszahl in Gestalt der Wiederholung gleicher Periodenzahlen bzw. entsprechender Schalenbildung.

Schliesslich sei noch auf die Reihe der Ordnungszahlen-Differenzen in den Familien, das heisst also die Periodizität der grossen Perioden hingewiesen, die die reine Quadratreihe der geraden Zahlen ergeben:

$$\begin{array}{ccc} 16 & 36 & 64 \\ 4^2 & 6^2 & 8^2. \end{array}$$

Es muss einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben, diese Zusammenhänge und ihre Folgerungen für das periodische Gesetz vom mathematischen Standpunkt aus näher zu beleuchten. Insbesondere wird zu prüfen sein, ob sich ein allgemeines genetisches Gesetz aufstellen lässt, um alle Elemente aus den beiden Urbausteinen zu entwickeln. Sodann müsste eine Begründung für die Zahl 92 als Gesamtzahl der bekannten Elemente gesucht werden; ob diese Zahl etwa eine Bedeutung wie die Zahl 32 der kristallographischen Symmetrieklassen hat oder zufälliger Natur ist. Ganz besonders aber müsste ein solches Gesetz Zahl und Ort der möglichen Isotopen angeben und diese müssten dann planmässig gesucht werden. Erst wenn diese Aufgaben erledigt sind, könnte als praktische Konsequenz eine räumlich graphische Darstellung des periodischen Systems quantitativ formuliert werden, wie sie vom Verfasser in der sogenannten Sprungfederform bereits qualitativ angedeutet worden ist.

Dass diese Zahlen aber auch ohne ein solches Gesetz hier gegeben werden, hat folgenden Grund. Die röntgenographischen Strukturunter-

[1]) Verh. d. D. physik. Ges. **20**, 210 (1918); **21**, 1 (1919).

suchungen oder vielleicht solche mit $\gamma$-Strahlen[1]) werden nicht Halt machen vor den Elektronenanordnungen einschliesslich der Kernelektronen im Atominneren. Theoretisch hat die Kernstruktur ja bereits Bearbeiter[2]) gefunden.

Bei weiteren Forschungen dürften die Zahlenbeziehungen der obigen arithmetischen Reihen von Bedeutung sein, ja sie könnten vielleicht direkt auf die Polyeder hinführen, die in den Kernen vorgebildet, den Atomhabitus bedingen. Ob diese starr oder dynamisch aufgefasst werden müssen, soll dabei ausser Betracht gelassen werden.

Wie aussichtsreich dies für eine tiefere Aufklärung der Valenzverhältnisse der chemischen Familien ist, wird aus einer schematischen Darstellung ersichtlich. Versucht man die Elemente der Reihe nach aufzubauen durch Anlegung von Kugelhaufen dichtester Packung, so bilden diese Kugelhaufen Gebilde, die nach der in der Zeichnung folgenden Art Polyeder eigenartiger Symmetrie darstellen. Diese Symmetrieverhältnisse ergeben zahlenmässig nicht nur die normalen Haupt- und Nebenvalenzen, sondern auch die abweichenden oder selteneren Valenzen. Die Kugeln sind zur Übersichtlichkeit auseinander gezeichnet, so dass sie in Kugelflächen angeordnet sind (siehe die Tabelle, S. 160).

Es sei der Kürze halber nur auf die 7. Gruppe hingewiesen. Das Polyeder ist von sehr geringer Symmetrie. Es bildet den Übergang von der tetragonalen Bipyramide zum Würfel. Damit ist die vorwiegende Einwertigkeit verständlich. Die Dreiwertigkeit ist verständlich, wenn man das Polyeder als verzerrten Halbwürfel auffasst, auf dessen Diagonalfläche die siebente Ecke sitzt, so dass man also eine dreiseitige Säule hat. Die Fünfwertigkeit kommt hierbei ebenfalls zum Ausdruck, da die (verzerrte) tetragonale Pyramide 5 Ecken hat. Infolge der Schiefwinkligkeit des Polyeders fehlen die geradzahligen Valenzen.

Das Mangan, das natürlich schon einen komplizierteren Bau haben muss als *F* und *Cl*, lässt andererseits die geraden Valenzen wieder hervortreten, da es von der Würfelsymmetrie weniger abweicht, als die niedrigeren Elemente.

---

[1]) $\gamma$-Strahlen. Ob dieser naheliegende Gedanke schon geäussert oder experimentell verfolgt worden ist, ist dem Verfasser nicht bekannt. Letzteres dürfte wohl infolge der geringen Intensität schwierig sein.

[2]) Gehrke, Heidelberger Sitz.-Ber., Abhandl. 4, 1920; Physik. Zeitschr. **22**, 150 (1921); Neuburger, Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 454 (1921); Ann. Phys. **70**, 139 (1923); Meitner, Zeitschr. f. Physik **4**, 146 (1921).

Diese Auffassungsweise ergänzt die älteren Kosselschen Vorstellungen von der sukzessiven Anordnung der Elektronen in Schalen in einer dem Chemiker willkommenen Richtung. Sie deckt sich aber auch insofern mit dieser, als sie in der Konfiguration der Elemente der 7. (6. usw.) Gruppe die letzte (vorletzte usw.) Stufe vor der Wiedererreichung der Normalkonfiguration im Edelgastyp augenfällig erkennen lässt. Hierbei sei nochmals betont, dass es sich um ein Schema, nicht um Modelle handeln soll.

Der Verfasser lehnt es ab, diese Spekulationen, so verlockend sie auch sein mögen, als strenge Ableitungen auffassen oder als Hypothese aufstellen zu wollen. Sie sollen lediglich Richtlinien zahlenmässiger Natur darstellen, nach welchen die Kernstrukturforschung — und zwar auf experimentellem Wege — vorgehen könnte. Erst wenn Kernstrukturuntersuchungen möglich sind, sollen diese Reihen und Polyeder, dann aber als nützliche Hilfsmittel, ihre Brauchbarkeit erweisen.

| Familien | Edelgase 0 | Alkalien 1 | Erdalkalien 2 | Aluminium 3 | Kohlenstoff 4 | Stickstoff 5 | Sauerstoff 6 | Halogen 7 | Edelgase 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Elemente | *He* | *Li* | *Be, Mg* | *B, Al* | *C, Si* | *N, P* | *O, S* | *F, Cl* | *Ne* |
| Kugelpackung | — | 0 |  |  |  |  |  |  |  |
| Polyeder | — | — | Zweieck | Dreieck | Tetraeder | Trigonale Bipyramide | Tetragonale Bipyramide | Oben: Halbwürfel. Unten: Tetragonale Pyramide | Würfel |
| Normalvalenzstufen | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 (0) |
| Kontravalenzstufen | — | — | — | — | — | 3 | 2 | 1 | |
| Sonstige Valenzstufen | — | (2), (3) | (1) | (1) | (2) | (3) | (4) | (3), (5) | |

### 3. Kanalstrahlspektra.

Das Kapitel Atomstruktur kann nicht verlassen werden, ohne auf eine, den Chemiker besonders betreffende Frage einzugehen, die ebenfalls durch Strukturuntersuchungen feinster Art erst einer befriedigenden Lösung entgegengeführt werden dürfte, andererseits durch ihre zahlenmässigen Ergebnisse die Strukturergebnisse ergänzen kann: Die Frage der Isotopie.

Durch die Arbeiten von Aston[1]) ist es festgestellt worden, dass die Erscheinung der Isotopie sehr verbreitet ist. Das Überwältigende an den Ergebnissen Astons ist vor allem die Wiedererstehung der Proutschen Hypothese von der Ganzzahligkeit der Atomgewichte aller Elemente (Ausnahme Wasserstoff auch hier = 1·008).

Hier interessieren die Astonschen Arbeiten noch wegen der Methodik der Kanalstrahlanalyse oder Massenspektrographie. Diese hat vieles mit der Röntgenographie gemeinsam, schon rein äusserlich auch das Arbeiten im Hochvakuum. Da die röntgenographischen Methoden versagt haben zum Nachweis der Isotopen und auch nur wenige und sehr mühevolle sonstige spektroskopische Nachweise geglückt sind, teils im gewöhnlichen Spektrum[2]), teils im Ultrarot[3]), so wird die Massenspektrographie hier einsetzen müssen und wird einstweilen die Führung behalten.

Ausser der Feststellung der Isotopen und exaktganzzahligen Atomgewichte ergibt diese Methode aber auch eine ganze Anzahl von Stoffen, beispielsweise von aus dem Dichtungsfett herrührenden Kohlenwasserstoffen, die bisher unbekannt waren und wohl nur in der hohen Verdünnung vorübergehend beständig sind, so dass sie eigene Auftreffpunkte auf der Platte aufzeichnen.

Diese Hinweise mögen im Rahmen dieser Arbeit genügen. Da diese unter anderem auch das Ziel verfolgt, dem Chemiker wertvolle neue physikalische Methoden zu vermitteln, mag der Auffassung des Verfassers dahin Ausdruck gegeben werden, dass die Methode der Kanalstrahlanalyse die nächste nach der Röntgenographie sein wird, die dem Chemiker zur unentbehrlichen Hilfe wird. Der Verfasser hofft auch auf diesem Gebiet bald über die begonnenen Vorbereitungen und Hindernisse hinweg und zur experimentellen Mitarbeit in der Lage zu sein.

---

[1]) Isotope, deutsch von E. Horst-Rubinowicz, Hirzel 1923.

[2]) Konen, Physik. Zeitschr. **22**, 546 (1921).

[3]) Loomis, Actroph. Journ. **52**, 248 (1920). Ref.: Chem. Zentralbl. **3**, 700 (1921).

## Zusammenfassung.

Die Röntgenographie hat bisher indirekt zur Möglichkeit der Aufstellung der Atomstrukturtheorie nach Bohr geführt.

Der Verfasser gibt Zahlenbeziehungen im periodischen System an, die bei der direkten Strukturuntersuchung von Atomen und Atomkernen als Richtlinien gelten können.

Eine solche Untersuchung könnte vielleicht mit $\gamma$-Strahlen zum Erfolg führen.

Die Kanalstrahlanalyse wird ausserdem berufen sein, die Atomstruktur und andere chemische Fragen (neue Molekülarten) aufzuklären, insbesondere durch die Sicherstellung der exakt-ganzzahligen Atomgewichte.

# Röntgenographisch-chemische Untersuchungen. II.

## Die Röntgenmethodik.

Von

**Hugo Stintzing.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Teil einer Habilitationsschrift[1]) aus dem Physik.-chem. Institut der Universität Giessen.)

(Eingegangen am 28. 4 .23.)

Bei den für die Chemie in Frage stehenden Untersuchungen ist es nicht möglich, einfach eine fertige Röntgenröhre zu benutzen. Man muss eine zerlegbare Röhre haben, um je nach Wunsch verschiedenes Antikathodenmaterial anbringen zu können. Denn bei den analytischen Fragen ist gerade das verschiedene Antikathodenmaterial das Untersuchungsobjekt. Der zu untersuchende Stoff wird als Bremskörper verwendet. Bei den Strukturuntersuchungen benötigt man die verschiedensten Wellenlängen je nach der Gitterkonstante des hier als Beugungskörper verwendeten Untersuchungsobjektes. Man braucht daher auch hierfür verschiedenes Antikathodenmaterial, denn mit zunehmendem Atomgewicht nehmen die charakteristischen Wellenlängen der Stoffe ab. Je längere Wellen man also braucht, das heisst für grosse Gitterkonstanten, desto niedriger muss das Atomgewicht des an der Antikathode angebrachten Stoffes sein.

Daher ist also eine zerlegbare Röhre nötig und mit dieser der ganze vakuumtechnische Apparat, der hier nicht behandelt werden soll, da er vom wissenschaftlichen Standpunkt aus weniger

---

[1]) Die vollständige und erweiterte Habilitationsschrift erscheint als Monographie: „Die Röntgenspektroskopie im Dienste der Chemie" bei der Akad. Verl.-Ges. in Leipzig; im folgenden kurz als Monogr. bezeichnet.

Interesse beanspruchen dürfte[1]). Es sei aber ausdrücklich betont, dass von einer erstklassigen Vakuumapparatur das Gelingen aller röntgenographischen Arbeiten dieser Art in erster Linie abhängt.

Dies gilt aber auch von der röntgentechnischen Einrichtung, mehr noch von der Röntgen-Methodik. Die spezielle Aufgabe, um die es sich hier handelt, ist die zwangläufig beherrschte Erzeugung von charakteristischer Strahlung jeweils gewünschter Wellenlänge. Dem Verfasser sind von allen, auch physikalischen Seiten, die Schwierigkeiten bekannt geworden, die gerade bei diesem Teil der Arbeit stets zu überwinden sind. Es scheint, als ob hier immer noch der Zufall eine unerwünscht grosse Rolle spielte. Jedenfalls ermöglichten es die bisherigen und selbst die sorgfältigen Publikationen der Siegbahnschen Schule nicht, die soeben umschriebene Aufgabe in Kürze und mit Sicherheit zu bewältigen. Vielmehr musste aus hunderten von Versuchen planmässig das Wesentliche herausgeschält werden, ehe reproduzierbare Verhältnisse aufgefunden wurden.

Hierbei sind nun Ergebnisse zutage getreten, die die bisherige Unsicherheit beseitigen und die ausserdem deshalb allgemeines wissenschaftliches Interesse haben dürften, weil sie unter Umständen neues Licht auf die Theorie der Entstehung der Röntgenstrahlen zu werfen vermögen.

Es war zunächst zu fragen, ob gashaltige oder Glühkathodenröhren vorzuziehen seien. Da bei den langen Wellen niedrige Spannungen genügen, aber wegen der Absorbierbarkeit hohe Stromstärken nötig sind, wurde den Glühkathodenröhren der Vorzug gegeben.

Die Variablen, die beim Glühkathodenbetrieb für die Erzeugung der Röntgenstrahlen in Betracht kommen, sollen daher systematisch diskutiert werden, um dann ein ganz bestimmtes Verfahren zu präzisieren, das unter allen Umständen zum Ziel führt. Die Variablen liegen bei folgenden Fragen:

1. Erzeugung der Hochspannung;
2. Form und Lage der Elektroden;
3. Polung und Isolation;
4. Sekundärspannung;
5. Sekundärstromstärke;
6. Glühstromstärke;
7. Entladungsform;
8. Vakuum;
9. Spalt, Blenden;

[1]) Siehe jedoch Monogr., Technischer Teil.

10. Justierung;
11. Krístallmaterial;
12. Belichtungszeit und photographisches Material.

Zum grundsätzlichen Verständnis des folgenden sei zunächst eine Gesamtanordnung in Fig. 1 schematisch gezeichnet.

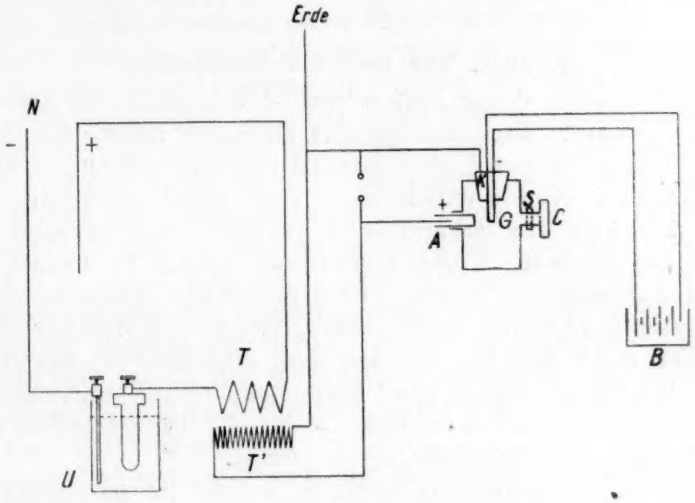



Fig. 1.

Es bedeuten im
Primärkreis: *N* Netz, *U* Unterbrecher, *T* Transformator;
Sekundärkreis: *T'* Transformator, Hochspannungsseite, *A* Antikathode, *K* Kathode (geerdet);
Glühstromkreis: *B* Batterie, *G* Glühkathodenspirale;
Sonstiges: *S* verstellbarer Spalt, *C* verstellbare Kassette.

## 1. Erzeugung der Hochspannung.

Es herrscht die Ansicht vor, dass mit Wechselstrom und Transformator bei den erforderlichen Spannungen zwischen 10 und 100 Kilo-Volt das beste Resultat zu erzielen sei. Der Verfasser hat jedoch mit Gleichstrom, Simon-Unterbrecher und beliebigem grösserem Funkeninduktor auch sehr brauchbare Resultate erzielt.

Es wurde durch Versuche ausdrücklich festgestellt, dass die primäre Stromstärke nicht sehr hoch zu sein braucht, ziemlich stark variieren darf (10—15 Amp.) und dass auch die Unterbrechungszahl des Unterbrechers ziemlichen Spielraum haben kann. Je höher die

Unterbrechungszahl und gleichzeitig die primäre Stromstärke ist, desto höher steigt die Sekundärstromstärke. Dagegen ist hohe Primärstromstärke bei zu geringer Unterbrechungszahl zwecklos.

Eine Gleichrichtung des auf diese Weise erzeugten Hochspannungsstromes ist nicht erforderlich[1]), da die Glühkathodenröhre selber als Ventil wirkt.

## 2. Form und Lage der Elektroden.

Zur Variation dieser Bestandteile ist die metallische Röhre besonders geeignet. Nach anfänglichem Festhalten an der Siegbahnschen Form wurde zum Schluss bewusst geändert (siehe Fig. 2, S. 168).

Die Antikathode wurde zum Aus- und Einschieben eingerichtet und die Bremsfläche vertikal und parallel zum Spalt angeordnet. Diese Anordnung führte in Verbindung mit der ebenfalls neuen entsprechenden Anordnung der Glühspirale zu einer bedeutenden Steigerung der Intensität gegenüber der Siegbahnschen und sonst allgemein üblichen Anordnung. Die Spirale liegt in einer Ebene parallel zur vertikalen Antikathodenfläche und in gleicher Höhe, so dass die Röntgenstrahlen durch die Öffnungen der Glühspirale hindurchtreten.

Die Glühstromstärke und Spannung, welche für die richtige Entladungsform (siehe unten) eingehalten werden müssen, sind abhängig von dem Abstand der Antikathode von der Glühspirale. Je grösser der Abstand, desto höher wird die Spannung, desto höher muss aber auch die Glühstromstärke getrieben werden, damit die Entladung erfolgt. Da hiermit auch die Intensität der Röntgenstrahlung zunimmt, so ist darin ein sicheres Mittel zur Herbeiführung guter Aufnahmen gegeben.

Um eine Variation in diesem Sinne möglich zu machen, musste eine neue Konstruktion der Röntgenröhre vorgenommen werden, die ohne Umstände auch unter Vakuum die Abstandsregulierung gestattet. Die Neukonstruktion entstand aber auch aus einer anderen Überlegung.

Die schräge Lage der Antikathodenfläche ist eine technische Erschwerung im Hinblick auf die Anbringung verschiedenen Antikathodenmaterials. Da aber hier gerade die Auswechselung des Antikathodenmaterials zum Zwecke der chemischen Analyse so leicht und so sicher als irgend möglich von statten gehen muss,

[1]) Siehe auch Kirchner, Ann. Phys. **69**, 59 (1922).

lag das Bedürfnis einer rechtwinklig abgeschnittenen, hier also vertikalen Antikathodenfläche vor.

Sodann muss das Probestück, z. B. ein Blechscheibchen in sehr gutem Wärmekontakt mit der kühlenden Antikathode sein, um nicht verbraucht zu werden infolge von Verdampfung. Die Probe muss also sehr fest aufgepresst werden können.

Die vertikale Anordnnng dürfte aber auch folgenden Vorteil haben. Nach der Bremstheorie der Entstehung der Röntgenstrahlen[1]) ist die Intensität der Bremsstrahlung in Richtung des Elektronenaufpralles und in entgegengesetzter Richtung gleich Null, ein Maximum aber im Azimut bei und unterhalb von 90°[2]). Daher ist die Antikathodenfläche allgemein derart gegen die Auftreffrichtung der Elektronen gerichtet, dass das Röntgenstrahlenbüschel, das aus der Röhre tritt, diesen Winkel einhält. Dagegen ist die Intensität der Eigenstrahlung, die hier in Frage steht, nach allen Richtungen gleich. Durch die Vertikalanordnung der Antikathode könnte also die Bremsstrahlung weitgehend ausgeschaltet werden, sobald die Lage der Glühkathode eine Auftreffrichtung der Elektronen senkrecht zur Bremsfläche ermöglichte, die Röntgenstrahlen (Bremsstrahlung) also im Azimut 180° zur Auftreffrichtung austreten würden.

Zunächst wurde die Lage der Glühspirale oberhalb der Antikathode beibehalten. Der Versuch ergab eine leidliche Intensität. Nun aber war der Fehler entstanden, dass die Glühelektronen nur den nächstliegenden oberen Teil der Bremsfläche bevorzugten. Deshalb und aus der Vorstellung heraus, dass ein senkrechtes Auftreffen der Elektronen auf die ganze Fläche der Antikathode ein Maximum der kinetischen Energie der Elektronen ausnützen müsse, wurde nun die Glühspirale in Höhe der Antikathode und in einer Ebene parallel zur Antikathodenfläche und zum Spalt angebracht.

Der Strahlengang verläuft also dann in sich selbst rückläufig: Elektronen von Glühspirale nach Antikathode und Röntgenstrahlen entgegengesetzt. Die Glühspirale darf nur nicht die Röntgenstrahlen in der Mitte des Büschels verdecken, muss also seitlich und exzentrisch, am besten symmetrisch auf beiden Seiten liegen (siehe Fig. 2*c*, S. 168).

Die Intensität der Eigenstrahlung bei dieser Anordnung war so erheblich, dass sie grundsätzlich beibehalten werden konnte.

[1]) Siehe z. B. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 1. Aufl. S. 39.

[2]) Siehe z. B. W. Friedrich, Ann. Phys. **39**, 385 (1912); ferner P. Cermak, Handbuch der Elektrizität von Graetz, Bd. III, S. 957.

Es ist hier nicht der Ort, die Frage weiter zu verfolgen, in wieweit das Ergebnis quantitativ mit der Bremstheorie übereinstimmt oder nicht. Jedenfalls war keine Schwärzung durch Bremsstrahlung mehr festzustellen.

Im Zusammenhang mit der unten zu begründenden Erkenntnis, dass nur eine sehr eng umschriebene Entladungsform zur Entstehung brauchbarer Strahlen führt, die offenbar einen bestimmten Schwingungszustand darstellt, ist aber diese Frage prinzipiell wichtig. Sie soll in einer späteren Arbeit geprüft werden, für die ein Oszillograph noch zu beschaffen ist. Im übrigen stellt aber die Röhre eine prinzipiell mögliche Anordnung dar, die Intensität im Azimut 180° zu untersuchen.

Es war auch noch die günstigste Form der Glühspirale zu ermitteln. Sowohl die kreisförmige als auch die U- oder II-förmige Führung kam in Frage. Letztere ergab die höhere Intensität und gute Spektralaufnahmen bereits nach einstündiger Exposition (Versuch Nr. 367 Film 118, siehe S. 178). Daher wurde die Frage vorläufig nicht weiter untersucht.

Infolge dieser Ergebnisse erhielt nun die Röhre die folgende, abgeänderte Bauart und soll im folgenden als „analytische" Röhre bezeichnet werden, da sie diesem Zweck ihre Bauart verdankt. Sie muss hier genauer beschrieben werden, da sonst die in diesem Teil begründete Methodik sowie das in einem folgenden beschriebene Verfahren zur chemischen Analyse schwer verständlich ist.

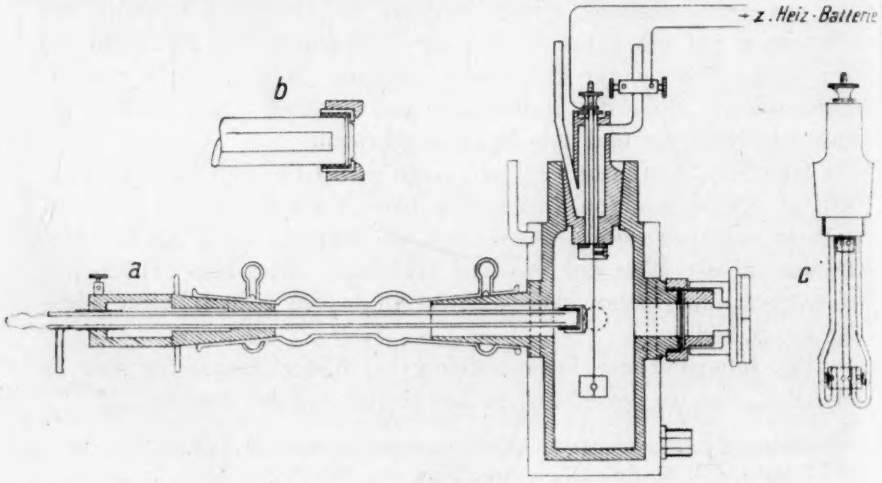



Fig. 2.

Fig. 2 zeigt die Gesamtröhre von links nach rechts: Verschiebbare Antikathodenhalterung, Isolator, vertikale Antikathodenfläche, Glühspiralenschnitt, Fenster, Spalt (Bleischieber, Kassette für Probeaufnahmen vor dem Spalt sind in Fig. 1 enthalten). Die Einzelheiten bei *a* zeigen die Verschiebungseinrichtung der Antikathodenröhre mit dem Behälter für das Dichtungsmittel (Pizein), das dadurch erweicht wird, dass an Stelle des Kühlwassers warmes Wasser hindurchgeleitet wird, wodurch sofort die Verschiebung unter Vakuum ermöglicht wird. Die Befestigung der Probe zeigt Skizze *b* von innen nach aussen: Wasserzuleitungsrohr, Ableitungsrohr, aufgelötete feste Scheibe, Probescheibe, Überwurfmutter, Isolationskappe. Die Einzelheiten dieser Konstruktion lassen sich etwas variieren, grundsätzlich liegt sie aber fest[1]).

Aus dem Vorstehenden ist nun verständlich, wie die genannten Versuche bezüglich der Variation der Abstände, Glühstromstärke und der dabei erhaltenen Intensitäten durchgeführt wurden. Es sei aber schon hier darauf hingewiesen, dass diese Einrichtung mit Anbringung der Kassette vor dem Spalt für die Dauer sehr zu empfehlen ist. Man kann sich von dem richtigen Arbeiten der Röhre durch einen wenige Minuten (hier meist 8 Min. 32 Sek.) dauernden Versuch überzeugen. Damit werden Enttäuschungen vermieden und enorme Zeit gespart, denn man kann aus einer solchen Probeaufnahme die für die Spektralaufnahme mit dem jeweils verwandten Material notwendige Belichtungszeit vorausbestimmen, Fehlaufnahmen werden vermieden, Aufnahmematerial erspart. Vielleicht lohnt es sich auch, eine Einrichtung zu schaffen, die die Einbringung des Probefilms und das Schliessen und Öffnen des Belichtungsschiebers sowie die Spalteinstellung von aussen unter Vakuum gestattet. Da jedoch das Öffnen und Schliessen des Deckels des Vakuum-Spektrographen mit Gummidichtung sehr sicher und ohne Mühe erfolgt[2]), ist das wohl entbehrlich, weil zu kostspielig.

Es sei nur noch kurz gestreift, dass die bei schräger Antikathodenstellung und feststehendem Glühspiralenabstand erforderliche Präzision bei der Justierung hier fortfällt, was eine grosse Erleichterung bedeutet. Wie einfach ferner eine Glühspirale sich nun herstellen lässt, ist überzeugend gegenüber den bisherigen Angaben hierüber. Eine Elektronen-

[1]) Sie wurde der Firma Pfeiffer, Wetzlar, zur Ausführung übergeben, die darauf Patentrechte angemeldet hat, ebenso auf das von mir gefundene und in dieser ganzen Arbeit charakterisierte neue Röntgenverfahren.

[2]) Physik. Zeitschr. **23**, 469 (1922).

blende oder -hülle ist nicht erforderlich, könnte aber etwa in Form eines Zylinders mit geeigneten Öffnungen ausgeführt werden.

Das Hauptergebnis dieses Abschnittes lautet: Es wird eine neue Elektrodenanordnung für eine analytische Röntgenröhre gegeben mit rechtwinklig abgeschnittener vertikaler Antikathode und paralleler Glühspirale sowie variablem Abstand der Elektroden unter Vakuum.

### 3. Polung und Isolation.

Prinzipiell ist es gleichgültig, welcher Pol des Induktors und der Röhre geerdet wird. Aus technischen Gründen ist es vorzuziehen, hier die Röhre samt Glühkathode zu erden[1]).

### 4. Sekundärspannung.

Bekanntlich soll die Anregungsspannung etwa $^1/_3$ über der theoretischen liegen, welche zu

$$V = \frac{12{\cdot}3}{\lambda} \text{ Kilo-Volt}$$

zu berechnen ist. Durch die Variation des Antikathodenabstandes sowie der Glühstromstärke kann diese Spannung stets durch Probieren leicht erreicht werden. Die Messung der Spannung an hochgespannten Wechselströmen unbekannter Kurvenform ist nicht einfach. Messinstrumente für bestimmte Kurvenformen und Perioden sind wohl vorhanden aber nur begrenzt verwendbar und sehr kostspielig. Auch durch Umrechnung bei bekanntem Übersetzungsverhältnis des Induktors ist eine Messung angenähert möglich, wenn die Sekundärstromstärke gemessen wird, da die Produkte auf Primär- und Sekundärseite nahe gleich sind.

Eine absolute Messung der Spannung ist aber für den Erfolg und die Reproduzierbarkeit der anzuwendenden Methode nicht erforderlich. Es genügt, mit einer Kugelfunkenstrecke festzustellen, dass bestimmte Spannungswerte dauernd erreicht werden. Die Funkenpotentiale findet man im Kohlrausch[2]). Gehen an der parallel zur Röhre geschalteten Funkenstrecke dauernde Entladungen über, so muss das Funkenpotential auch in der Röhre erreicht sein, denn an den Verzweigungspunkten herrschen die gleichen Potentiale. Geht sowohl durch die Röhre als auch durch die Luft zwischen der Funkenstrecke ein Teil der Entladung vor sich, so ist die nötige Anregungs-

[1]) Näheres siehe im Techn. Teil d. Monogr.

[2]) 14. Auflage, Tabelle 42, 788 (1923).

spannung in der Röhre vorhanden, wenn man die Kugelfunkenstrecke entsprechend eingestellt hat.

Die Versuche ergaben nun überraschender Weise, dass bei der obengenannten Anordnung gute Röntgenintensitäten (geringerer Abstufungen ungeachtet) bei Abständen der Kugeln erzielt wurden, deren zugehörige Potentiale zum Teil weit unter, zum Teil weit über der notwendigen und hinreichenden Spannung lagen. Hierzu siehe die Versuche Nr. 357ff., 363, Tabelle S. 178.

Ergebnis: Wird die Entladung verteilt auf Röhre und eine parallel geschaltete Funkenstrecke, so hat die Erreichung oder Einhaltung einer bestimmten Röhrenspannung, gemessen durch die Funkenspannung an der Funkenstrecke, wenig Einfluss auf Zustandekommen und Intensität der geeigneten Röntgenstrahlung. Eine Spannungsmessung oder Regelung auf diesem Wege ist also nutzlos. Der Erfolg ist von der Funkenweite weitgehend unabhängig.

### 5. Sekundärstromstärke.

Die Versuche ergaben natürlich eine Steigerung der Intensität mit zunehmender Milliampèrezahl.

Fehlversuche aber führten zu der Erkenntnis, dass eine hohe Sekundärstromstärke an sich nicht genügt, um eine hohe Intensität zu erzielen. Die Versuche werden unten zahlenmässig diskutiert werden.

Ja es wurden sogar gar keine Schwärzungen erzielt bei den höchsten Stromstärken über 35 Milliamp. Die Vermutung, dass dies an Unregelmässigkeiten des Vakuums liegen möchte, bestätigten sich nicht. Ebenso wurden gleichzeitig alle möglichen Glühstromstärken sukzessive versucht. Auch dies führte nicht zum Ziel.

Als Ergebnis wurde gefunden, dass sowohl eine niedrige als auch eine zu hohe Stromstärke im Sekundärkreis zwecklos sind. Vielmehr besitzt die Entladung ein Optimun der Stromstärke zur Erzielung hoher Röntgenintensität bei sonst gleichbleibenden Bedingungen.

Wie aber findet man und was ist der Grund für ein solches Optimum? Hierfür fand sich die Aufklärung teils im Glühstrom, teils in der Entladungsform.

### 6. Glühstromstärke.

Es ist zwar nicht möglich, eine bestimmte Glühstromstärke für eine bestimmte Form und Grösse der Spirale anzugeben. Aber die

Versuche zeigten aufs Deutlichste, dass ein ganz bestimmter, eng begrenzter Wert eingehalten werden muss und dass eine Erhöhung zum Ausbleiben der Strahlung führt. Man erhält folgende Staffelung.

Bei niedrigem Heizstrom geht überhaupt kein Strom durch die Röhre und ein Milliampèremeter im ungeteilten Stromkreis schlägt ebenfalls nicht aus. Bei Steigerung erhält man sodann einen gewissen Ausschlag von einigen Milliampère, ohne dass eine Schwärzung der Platte erzielt wird. Steigert man noch weiter, so erreicht man einen Punkt, bei dem Röntgenstrahlen stark auftreten. Bei weiterem Ansteigen hört wieder alle Schwärzung auf, obwohl der Strom restlos durch die Röhre geht. Die Verhältnisse sind also kompliziert und wären völlig unverständlich ohne das Folgende (siehe unter 7).

Ergebnis: Die Glühstromstärke muss für bestimmte sonstige Abmessungen einen ganz **engbegrenzten** Wert haben, dessen Festlegung empirisch und an Hand einer im folgenden erläuterten Entladungsform erfolgen kann. Dieser Wert kann unter verschiedenen sonstigen Verhältnissen (Abstände, Vakuum) bei gleicher Spiralengrösse stark variieren. Er kann sogar je nach den Abmessungen bei allen Zwischenpunkten zwischen Gelbglut und heller Weissglut liegen. Weiteres über die Glühstromstärke kann erst im folgenden Abschnitt gesagt werden.

### 7. Entladungsform.

Die Aufklärung und damit der Kern der Frage nach den richtigen Vorbedingungen für die Röntgenstrahlenentstehung wurde im folgenden gefunden.

Beobachtet man ausser den unter 1—6 genannten Bedingungen noch die Vorgänge an der Kugelfunkenstrecke, so zeigt es sich, dass diese einen charakteristischen Punkt besitzen, und dass dieser die wesentlichste Bedingung für den Erfolg darstellt.

**Drei** Stufen der Entladungsform sind zu beachten. Wird die Glühstromstärke nicht zu hoch getrieben, so tritt mit beginnendem Ausschlag des im ungeteilten Stromkreis eingeschalteten Milliampèremeters eine Entladung zwischen den Kugeln auf, die als ein ununterbrochenes Zischen zu hören ist und in Form eines geschlossenen Lichtbandes übergeht. Dies ist die Vorstufe, die keine Röntgenstrahlen gibt, wenigstens nicht messbar durch eine photographische Probeaufnahme von 10 Minuten.

Gibt man jetzt mehr Glühstromstärke, so schlägt das Milliampèremeter plötzlich stark aus. Die Entladung über die Funkenstrecke hört

ganz auf, alles geht durch die Röhre. Dies ist die Überstufe, die gleichfalls keine Röntgenstrahlen gibt.

Geht man nun aber durch feinste Regulierung mit dem Heizstrom um kleinste Beträge langsam zurück, so beginnt die Funkenstrecke langsam einzusetzen. Man verringert allmählich weiter bis eine ununterbrochene Funkenentladung einsetzt. Die am Milliampèremeter gemessene Stromstärke sinkt hierbei etwas. Die Funkenentladung muss schliesslich so häufig werden, dass ein gleichmässiges, laut kreischendes Geräusch entsteht, das aber von dem der Vorstufe deutlich verschieden ist. Auch ist die Farbe der Entladungsbahnen tiefer blau als dort.

Dies ist die Mittelstufe und die Form der Entladung, die einzig und immer zum Ziel führte.

Hat man sie erreicht, so kann man die Sekundärstromstärke dadurch vermehren, dass man die Primärstromstärke und Unterbrechungszahl erhöht. Die Glühstromstärke bleibt dabei fest.

Die richtige Entladungsform wird also dadurch erzielt, dass man ein ganz bestimmtes Verhältnis zwischen den beiden Stromzweigen einstellt: Ein Teil der Entladung mit ganz bestimmter Funkenform geht gleichzeitig oder vielleicht auch abwechselnd über die Kugelstrecke durch die Luft, während der andere oder nächste Teil durch die Röhre geht. Für die hier besprochenen Zwecke genügt es, dass die Messungen so ausgeführt werden, dass die Gesamtstärke des Sekundärstroms im unverzweigten Stromleiter gemessen wird, da diese den nötigen Verbrauch angibt. Dagegen sollen zur Untersuchung der physikalischen Zusammenhänge die Stromstärken im Röhrenzweig einerseits und im Funkenzweig andererseits gemessen werden, während die Gesamtstärke unverändert wie hier etwa 30 Milliampère beträgt.

Zur Erzwingung der Entladung dieser Art sind die folgenden Mittel anwendbar. Es ist zwar nicht jeder Kugelabstand anwendbar, Kugeln von 1 cm Durchmesser aber konnten in sehr weiten Grenzen variabel eingestellt sein. Enger sind die Grenzen bezüglich des Elektrodenabstandes, von dem die Glühstromstärke im wesentlichen bedingt wird. Hier muss probiert werden durch allmähliches Ausziehen der Antikathode. Eine Glühstromstärke zwischen 6 und 9 Amp. je nach Länge, Stärke und Form der Glühspirale kann bei Elektrodenabständen zwischen 15 und 30 mm etwa 30 Milliamp. Gesamtstrom bei günstiger Entladung geben. Hat man den günstigen Punkt aber erreicht und eine Zeitlang durch Feinregulierung des Widerstandes gehalten, so muss nunmehr der Betrieb ganz genau ohne Änderungen

aufrecht erhalten werden. Ganz kleine Verschiebungen des Feinwiderstandes sind freilich mitunter noch nötig. Man kann daher die Apparatur nie länger allein lassen. Ob eine automatische Aufrechterhaltung des Optimums möglich und ökonomisch ausführbar ist, soll dahingestellt bleiben.

Die Abhängigkeit der Glühstromstärke vom Elektrodenabstande im Einzelnen zeigen Versuche Nr. 375—77. Sowohl oszillographische Aufnahmen über die Form der Entladung als auch Untersuchungen über den Grund für das Ausbleiben der Röntgenstrahlung beim sogenannten Überstrom, der keine Schwärzung ergab, Versuche mit planmässiger Änderung von Kapazität und Selbstinduktion des Sekundärkreises usw. müssen später das physikalische Bild ergänzen[1]). Hier ist zusammenfassend zu sagen:

Es wurde gefunden, dass nur bei Verzweigung der Entladung auf Röhre und Kugelfunkenstrecke und Einstellung einer eng umschriebenen Entladungsform eine brauchbare Röntgenintensität zu erhalten ist.

Bedingt wird diese Entladungsform bei gegebenen sonstigen Abmessungen besonders durch strenge Einhaltung einer bestimmten Glühstromstärke, bei einem günstigsten Elektrodenabstand.

Erkannt wird sie an dem Aussehen und Geräusch der Entladung.

Für die Feststellung des Erfolges dient eine Probebelichtung vor der Röhre von einigen Sekunden.

## 8. Vakuum.

Selbstverständlich ist ein hohes Vakuum für die Glühkathodenentladung erforderlich. Indessen sind die Zahlen nicht so hoch, wie wohl im allgemeinen angenommen wird.

Die Messung erfolgte mit einem vom Verfasser modifizierten Wohlschen Vakuummeter[2]), das so nah als möglich und mit weiten (15 mm ⌀) Röhren und mittleren Hahnbohrungen (3 mm) angeschlossen war. War die Röhre kalt und ausser Betrieb, so war das Vakuum weit über der normalen Messgrenze von $^1/_{10000}$ oder $10^{-4}$ mm *Hg*.

Bei voller Entladung zeigte das Vakuumeter meist etwa mehrere Zehntausendstel. Ob diese Werte, gemessen im Abzweigrohr, den

[1]) Eine interessante Beobachtung betreffs der Entladungsform wurde auf einer Messingantikathode gemacht. Der dort entstandene inverse Brennfleck hat die bei späterer Gelegenheit wiederzugebende Form eines vierstrahligen Sternes.

[2]) Beschreibung im Techn. Teil der Monogr. sowie in einer späteren Abhandlung dieser Zeitschr.

völlig richtigen Sachverhalt wiedergeben, kann natürlich nur durch Spezialversuche erwiesen werden. Hier handelt es sich jedoch um praktische Werte zur Reproduzierung der Betriebsbedingungen.

Aber selbst bei nur einigen Tausendsteln und sogar $^1/_{100}$ mm war der Betrieb sicher und die Intensität der Strahlung gut. Doch ist dann die Glühspirale sehr bald verbraucht.

Damit fallen die grossen Sorgen bezüglich der Entgasung der Innenteile der metallischen Röntgenröhre völlig weg. Denn ein Vakuum von einigen Tausendsteln erzeugt die Quecksilberdampfstrahlpumpe des Verfassers[1]) selbst bei sehr starker Gasabgabe in überlegener Sicherheit und ohne Anwendung jeglicher Gasfallen (Kondensationsgefässe).

Es kann also kurz gesagt werden, dass die Erzeugung der Röntgenstrahlen nach der obigen Methode bei jedem Vakuum über $^1/_{1000}$ mm erfolgen kann.

## 9. Spalt, Blenden.

Während die unter 1. bis 8. erörterten Fragen lediglich die Erzeugung und Prüfung der Röntgenstrahlung betrafen, kommen wir nun noch zu einer Reihe von Fragen über die Fortleitung bzw. Optik der erzeugten Strahlen.

Nach Durchtritt durch das Aluminiumfenster blendet der Bleispalt mit Goldrand das Bündel aus, das in gleicher Breite und gleichem Abstand vom Kristall auf dem Plattenhalter zur Abbildung gelangt. Die Spaltweite kann zwischen 0·1 und 0·3 mm variieren, wenn es nicht auf feinste Auflösung ankommt.

Es sind aber noch mehrere Blenden erwünscht, insbesondere eine rechteckige Blende zwischen Spalt und Kristall und ein völliger Bleischutzkasten um den Filmhalter herum nach allen Seiten. Wie weit die Durchtrittsöffnungen sein müssen, ermittelt man am besten zeichnerisch.

Eine derartige Zeichnung zeigt bei bestimmter Grösse der Kristallfläche, um welche Winkel der Kristall gedreht werden kann, ohne dass das Gesetz der Gleitung (Peripheriewinkel über gleicher Sehne) den Strahl von dem Kristall herunterführt.

---

[1]) Siehe Stintzing, Zeitschr. f. techn. Physik **3**, 369 (1922). In diesem Artikel sind einige Fehler enthalten, die vom Schriftleiter jener Zeitschrift stammen, die aber von diesem bisher nicht berichtigt worden sind.

Das Spektrometer- und Fokussierungsprinzip ist ja von Siegbahn und Stenström[1]) ausführlich dargelegt. Da die Standardwerte Siegbahns für die Wellenlängen übernommen werden können, ist eine allzu strenge Einhaltung der Abmessungen nicht erforderlich.

Fehlergebnisse infolge unrichtiger Lage oder Fehlen von Blenden sind viel weniger zu befürchten als solche infolge unrichtiger Entladungsform.

### 10. Justierung.

Das Nötige hierzu kann an anderer Stelle gesagt werden[2]). Fehler hierbei werden nach der dort beschriebenen Methode mechanisch ausgeschaltet. Somit darf diese Frage als sekundär bezeichnet werden und sollte bei ersten Versuchen nicht überschätzt werden.

### 11. Kristallmaterial.

Hierüber wird an anderer Stelle später Ausführliches berichtet werden. Bei der Anwendung der Drehmethode ist die Güte der Oberfläche des Materials nicht so notwendig. Von der Grösse der reflektierenden Fläche ist die wirksame Drehung abhängig (siehe oben unter 9).

Für die in Rede stehenden Zwecke, besonders für die Analyse, empfiehlt es sich, je ein gutes Exemplar von Kalkspat und Gips, auf je einem Kristalltischaufsatz aufgesetzt, bereit zu halten. Ein dritter Aufsatz dient für sonstige, insbesondere Strukturuntersuchungen.

### 12. Belichtungszeit und photographisches Material.

Es wurde schon angedeutet, dass es sich in jedem Einzelfall empfiehlt, den richtigen Röntgenbetrieb durch eine Probeaufnahme bei offenem Spektrographen in der Kassette unmittelbar vor der Röntgenröhre nachzuprüfen. Ausserdem aber hängt die Intensität vom jeweiligen Antikathodenstoff ab. Aus der bei der Probeaufnahme erzielten Schwärzung kann man nun auf die zu erwartende Schwärzung der Spektrallinien gewisse Rückschlüsse ziehen. Als grosse Erleichterung des Arbeitens sei erwähnt, dass man alle Films oder Platten in schwarzes Papier eingewickelt verwenden kann, so dass keine Verdunkelung im Arbeitsraum selber nötig ist.

Die Schwärzung der Probeaufnahme ist zwar die Übereinanderlagerung aller dem Material entstammenden Eigenstrahlenwellenlängen, die auf der Platte getrennt wiedergegeben werden. Immerhin aber

[1]) Stenström, Diss., Lund 1919.

[2]) Siehe den Abschnitt Spektroskopische Methodik der Monogr.

lässt sich ein Umrechnungsfaktor angeben, der wenigstens die Grössenordnung der Belichtungszeit bei der Spektralaufnahme aus der Probeaufnahme ergibt. Hiermit können ganze Tage an Zeit gespart werden. Wenn auch die Belichtungszeit normalerweise nur 1 bis 2 Stunden ist, so kommen bei quantitativer Feststellung geringer Mengen auch längere Zeiten in Betracht.

Durch solche Probeaufnahmen, die auch als Reihen in Stufen nach geometrischer Progression erfolgen können, vergleicht man auch das Filmmaterial ad hoc am besten. Stufen von 1, 2, 4, 8 usw. Sek. bis 8 Min. 32 Sek. genügen wohl vollkommen bei den obigen Stromstärken (Versuche Nr. 302—352. Film Nr. 110—114).

Ergebnis: Es wird eine Methode zur Erprobung und Vorausberechnung der Belichtungszeit für verschiedene Probestoffe sowie photographische Fabrikate für die Röntgenspektroskopie angegeben.

Am Schluss dieses Abschnittes sei eine tabellarische Zusammenstellung der bezüglich des Röntgenverfahrens wesentlichen Versuche gegeben, auch soweit ihr negatives Ergebnis zur Entscheidung beitrug, als wissenschaftliches Beweismaterial für die in diesem Abschnitt enthaltenen Ergebnisse.

## Erläuterung zur Tabelle.

Versuche und Films Nr. 15, 18, 30 sind erste Zufallsergebnisse von Spektralaufnahmen, die nur die *Cu*-Linien der ursprünglichen schrägen Antikathode nach sehr erheblichen Belichtungszeiten zeigten. Versuch Nr. 49 ist eine Messingaufnahme ohne *Zn*-Linien, da wohl das *Zn* verdampft war, wie sich nachher an der Farbe der Probe zeigte. Da die Apparatur nur die Hälfte der Zeit belastet werden konnte, war die Versuchszeit die doppelte (bis 12 Stunden).

Diese Ergebnisse waren so unbefriedigend, dass nach vergeblichen Bemühungen, den Fehler in mangelhafter Justierung zu entdecken, systematisch die Röntgenröhre durchprobiert wurde. Hierzu wurde die Röhre vom Spektrographen getrennt und an ihr ein seitliches Fenster benutzt, um das Innere zu beobachten. Vor allem wurde ein Vakuumeter zur Kontrolle angeschlossen. Zwecks Spannungsmessung war von dieser Zeit an die Funkenstrecke planmässig immer parallel geschaltet. Der Spalt war weit geöffnet (0,5 mm).

Versuche Nr. 101—104 zeigten erstmalig, dass auf das Mitlaufen der Funkenstrecke Wert zu legen sei, da sonst Schwärzung ausblieb. Interessant ist, dass auch ohne Glühstrom eine Schwärzung kam, wenn nur die Funken sprangen (Ionisationsstrom).

Versuche Nr. 105—108 betrafen die Prüfung der Polung aller Teile, sind hier ausgelassen.

Versuche Nr. 116—127 wurden unternommen zur Prüfung der Gradation mit steigenden Belichtungszeiten 1, 4, 16 usw. Sek. bis 17 Min. 4 Sek. Eine Hauff extra rapid Platte zeigte gleichmässige Gradation, ein Beweis für die Beherrschung der Röntgenmethode, Beginn der Schwärzung bei 4 Sek.

| Versuch Nr. | Film oder Platte Nr. | Fabrikat | Art des Versuches | Zeit | Primärstrom Amp. | Unte |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 15 | Agfa extra rap. | Antik. Spektr. | 5½ Std. | 12 | – |
| 18 | 18 | Schleussner spezial | dgl. | 6 Std. | 20 | – |
| 30 | 30 | Agfa extra rap. | dgl. | 6 Std. | 20–25 | – |
| 49 | 49 | dgl. | Messingprobe | 5 Std. | 18–20 | – |
| 101 | 81 | Hauff extra rap. | Vorversuch mit Glühspirale | 5 Min. | 10–11 | – |
| 102 | | | dgl. ohne Glühspirale | 5 Min. | | – |
| 103 | | | starker Glühstrom | 16 Min. | | – |
| 104 | | | | 10 Min. | | – |
| 129 | 86 | dgl. | Vorversuche mit verschied. Elektrodenabständen | Stufen | 13 | – |
| 136 | 87 | dgl. | | | 14 | – |
| 241–243 | 104 | dgl. | hohe Wechselzahl | 12 Min. | 11 | – |
| 295 | 107 | dgl. | kreischende Entlad. | 12 Min. | 11 | hoh |
| 296 | | | sausend | | | roller |
| 297 | | | ohne Glühstr. | | | To |
| 298 | | | voller Glühstr. | | | |
| 299 | | | ohne Funke kreischend | | | |
| 301 | 109 | Agfa extra rap. | Spektrum d. Antikathode | 6 Std. | 10–11 | dgl |
| 302–352 | 110 | Hauff extra rap. | Vorversuch stufenweise Exposition Spalt 0·2 mm | 8 M. 32 S. | 10–11 | mitt |
| | 111 | Agfa extra rap. | | 4 M. 16 S. | | hol |
| | 112 | Agfa Röntg. | | usf. | | Wech |
| | 113 | Schleussner Röntg. | | | | zah |
| | 114 | Schleussner Neo-Röntg. | | 4 Sek. 2 Sek. 1 Sek. | | |
| 353–362 | 115 | Schleussner Neo-Röntg. | versch. Schlagweite bzw. Spannung | 8 Min. 32 Sek. | 14–15 | mittell |
| 363–364 | 116 | Agfa Röntg.-Film | | dgl. | dgl. | dgl |
| 367 | 118 | Agfa Röntg.-Film | Spektr. d. Antikath. | 1 Std. | 14 | mitt |
| 369 | 121 | dgl. | Spirale oben | 8 Min. | 14 | dgl |
| 370 | 122 | dgl. | Spirale unten | 32 Sek. | 14 | dgl |
| | | | Antik. vertik. | | | |
| 372–374 | 123 | dgl. | Elektrod.-Abst. 15, 25, 35 mm | dgl. | dgl. | dgl |
| | 124 | | | | | |
| | 125 | | | | | |
| 375 | ohne Film | | versch. Abst. der Spirale 25, 20, 15 mm | dgl. | 14 | dgl |
| 376 | | | | | | |
| 377 | | | | | | |

| Versuch Nr. | Glühstr. Amp. | Gesamter Sekundärstrom Milliamp. | Gesamter Sekundärstrom Kilovolt | Vakuum $10^{-4}$ mm *Hg* | Kristallage | Ergebnis Schwärzung | Ergebnis Bemerk. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 6·0 | 40—45 | — | — | 15° | *Cu Kα* | schwach |
| 8 | 7·5 | >50 | — | — | 15° | dgl. | stark |
| 0 | 7·5 | ~30 | — | — | Kalkspat 15° | 2 *Cu*-Linien | schwach |
| 9 | 9—10 | 60—70 | — | — | dgl. | keine *Zn*, *Cu* | schwach |
| 01 | 5·5 | 2—3 | 19·9 | 1 | — | stark | Funken |
| 02 | aus | >3 | 19·9 | 1 | — | schwächer | „ |
| 03 | 7·2 | ~30 | 19·9 | 25 | — | keine Schwärzung | kein Funken |
| 04 | 7·2 | ~30 | 19·9 | 10 | — | keine Schwärzung | kein Funken |
| 29 | 6·0 | ~30 | 19·9 | 10 | — | sehr stark | |
| 36 | 9·3 | ~35 | 19·9 | 100 | — | sehr stark | grösserer Abstand |
| –243 | 6—7¼ | ~10—20 | 19·9 | 30 | — | stark | sausender Funken |
| 95 | 7·0 | 18 | 26·7 | 10 | — | schwach | |
| 96 | 6·7 | 0—10 | 26·7 | 10 | — | nichts | |
| hohe 97 | aus | 0—6 | 26·7 | 10 | — | nichts | |
| rollen 98 | 7—6½ | 22 | 26·7 | 10 | — | ? | |
| To 99 | 6·95 | 18 | 26·7 | 10 | — | sehr stark | |
| dgl. 01 | 7¼ | 20 | 26·7 | 4 | Kalkspat | 2 *Cu*-, 1 *Fe*-, 2 *Zn*-Linien | kräftig |
| mitte hoh Wech zahl –352 | 7¼ | 20 | 26·7 | | — | regelmässige Ergebnisse | |
| mittelh –362 | 7¼ | 15 | 24—32 | — | — | nahezu gleich | |
| dgl. –364 | dgl. | 20 | 36 und 17 | — | — | 36 > 17 geschwärzt | |
| 67 | 7·1 | 25 | 26 | — | Kalkspat | gut durchexponiert | |
| mitte 69 | 5·9 | 30 | 26 | 10 | — | etwas | |
| dgl. 70 | 8·2 | 30 | 26 | 10 | — | stark | |
| dgl. –374 | 5·6 | 30 | 26 | 10 | — | nur 25 mm Abstand | |
| | 6·2 | | | | | gute Schwärzung | |
| | 6·5 | | | | | 35 geht nicht | |
| 75 | 9·0 | 35 | 26 | — | — | 25 mässige Entladungen | |
| dgl. 76 | 8·7 | | | | | 20 gute „ | |
| 77 | 8·5 | | | | | 15 sehr gute „ | |

Da Versuche selbst mit starkem Sekundärstrom (Versuche Nr. 103—104) dann keine Schwärzung gaben, wenn die ganze Entladung durch die Röhre ging, so dass die Funkenstrecke aussetzte, wurde zur Erhöhung der Spannung in der Röhre der Abstand der Glühspirale vergrössert. Das Resultat war positiv, wenn Funken sprangen (Versuche Nr. 129, 136). Bei letzterem wurde das Überspringen dadurch erzielt, dass die Glühstromstärke ständig auf und ab geändert wurde, der wahre Grund blieb aber noch unerkannt. Beachtenswert ist der Erfolg bei Nr. 136 trotz sehr schlechten Vakuums ($100 \times 10^{-4}$ mm $= {}^1/_{100}$ mm *Hg*).

Zahlreiche Versuche mit verschiedenem Vakuum gaben aber keine klaren Antworten. Ebenso Versuche mit verschieden weiter Funkenstrecke, also Spannungen von 17—36 Kilovolt. Es ist natürlich, dass es sich nur um Anhaltspunkte handeln kann, da die Kurvenform des Sekundärstromes unbekannt ist (Versuche Nr. 353—364).

Versuche Nr. 241—243 waren mit besonders enger Stellung des Lochunterbrechers, also besonders hoher Wechselzahl ausgeführt. Hier schien die Lösung zu liegen, was sich nur teilweise bestätigte.

Die Klärung brachten die Versuche Nr. 295—299 in dem Sinne wie oben ausführlich besprochen. Hier fanden sich zum erstenmal die drei Stufen der Entladungsform: Nr. 296, 298, 299.

Zum Verständnis der Arbeitsweise sei noch erwähnt, dass eine Kassette vom kleinen Scheiner-Sensitometer verwandt ist, so dass stets die Zahlen mit abgebildet wurden, wodurch Irrtümer bei mehreren Aufnahmen auf einer Platte vermieden wurden.

Versuch Nr. 301, Film Nr. 109 zeigte, dass die Ergebnisse nicht nur auf kontinuierliche oder Bremsstrahlung, sondern auf die charakteristische Eigenstrahlung zurückzuführen waren. Von hier ab wurde die Feinregulierung der Glühspirale angewandt und stets die Mittelstufe der kreischenden Entladung eingehalten. Das Spektrum der Kupferantikathode zeigt sogar die geringen *Zn*- und *Fe*-Mengen des Rohkupfers deutlich. Spaltweite von hier ab 0·2 mm.

Es folgte die Prüfung des verschiedenen photographischen Materials (Nr. 302—352), wobei sich zeigte, dass nunmehr das Röntgenverfahren vollkommen beherrscht wurde.

Versuche Nr. 353—364 zeigten die weitgehende Unabhängigkeit von der Schlagweite zwischen 17 und 36 Kilovolt.

Versuch Nr. 367 mit doppelseitig gegossenem Agfa-Röntgenfilm (Nr. 118) war die erste praktisch brauchbare Spektralaufnahme, da sie nach einer Stunde gut durchexponiert war. Sehr schöne Aufnahmen ergaben Schleussner Doneo- (doppelseitige Neo-Röntgen) -Films.

Die entscheidenden Versuche bezüglich der Lage der Antikathode und Glühspirale waren die Nr. 369—370, bezüglich des Abstandes der beiden zeigen Nr. 372—374 ein Optimum bei Nr. 373 sowie Nr. 375—377 ein Steigen bis zu einer günstigen Entfernung.

---

Ich benutze gern die Gelegenheit dieser Veröffentlichung, um dem Chef der Firma Pfeiffer in Wetzlar für die Überlassung der nötigen Hilfsapparate sowie die Herstellung verschiedener Teile nach meinen Angaben meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Den Herren Dr. Ollendorf von der Agfa Berlin und Dr. W. Schleussner jun. Frankfurt a. M. danke ich verbindlichst für mir gütigst überlassenes Filmmaterial.

---

# Röntgenographische Bestimmung der Strukturformel des Hexamethylentetramins.

Von

**H. W. Gonell und H. Mark.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.)

(Mit 18 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 8. 23.)

M. v. Laue[1]) hat aus der Tatsache, dass die Wellenlängen der Röntgenstrahlen mit den Atomabständen in Kristallen vergleichbar sind, die Möglichkeit abgeleitet, durch das Studium der Beugungserscheinungen dieser Strahlen an Kristallen die Struktur der letzteren zu bestimmen. W. H. und W. L. Bragg[2]) haben in einer Reihe von Arbeiten durch Abänderung der ursprünglichen Laueschen Methode die Strukturen wichtiger Salze (*NaCl*, *KCl* und andere) bestimmt. Dasjenige Verfahren, welches aber bis heute für Strukturbestimmungen am häufigsten benutzt wurde, ist das von Debye-Scherrer[3]). Hierbei wird die für die Verwendbarkeit von monochromatischem Röntgenlicht notwendige Lagenmannigfaltigkeit durch Anwendung eines feinen Pulvers erzeugt. Aber auch diese Methode verliert ihre Sicherheit und Eindeutigkeit dann, wenn das untersuchte Objekt niedrige Symmetrie besitzt, bzw. wenn die Identitätsperioden gross werden. Die Bestimmung eines Gitters geht nämlich zunächst darauf hinaus, eine quadratische Form anzugeben, welche alle im Diagramm auffindbaren

[1]) v. Laue, Friedrich und Knipping, Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wiss., S. 303, München 1912.

[2]) Proc. Roy. Soc. A. **88**, 428 (1913).

[3]) Gött. Nachrichten, S. 1, 1916; A. W. Hull, Phys. Rev. **10**, 661 (1917); **13**, 292 (1919).

Interferenzkreise innerhalb der Fehlergrenzen wiedergibt. Im Falle der höchsten Symmetrie, nämlich des kubischen Systems, steht man vor der Aufgabe, mit Hilfe der einzigen Konstanten $a$ (Würfelkante des Elementarkörpers) durch Bildung einer quadratischen Form

$$\frac{\lambda^2}{d^2} = 4 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \tag{1}$$

die Versuchsergebnisse darzustellen, während im Falle der niedrigsten Symmetrie (triklines System) fünf unabhängige Grössen so gewählt werden können, dass das Beobachtungsmaterial durch die quadratische Form

$$\left.\begin{aligned} Q = \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = k_{11} h_1^2 + k_{22} h_2^2 + k_{33} h_3^2 + 2 k_{12} h_1 h_2 \\ + 2 k_{23} h_2 h_3 + 2 h_{31} h_3 h_1 \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

wiedergegeben wird. Hierbei ist es möglich, dass durch verschiedene Wahl dieser fünf Grössen $(k_{ij})$ [1]) gleichgute Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen erzielt wird, um so mehr als bei diesen Diagrammen die Zahl der auf dem zylindrischen Film liegenden Linien so gross wird [2]), dass ihr gegenseitiger Abstand kleiner ist als die Fehlergrenzen. Dasselbe Bild hat man bei höherer Symmetrie, wenn die Perioden sehr gross werden, denn dann sind die als Massstäbe der quadratischen Form geltenden Brüche $\frac{h^2}{a^2}$, $\frac{k^2}{b^2}$, $\frac{l^2}{c^2}$ sehr klein ($a$, $b$, $c$-Kanten des Elementarkörpers) und ein Verändern der Indizes $hkl$ um die Einheit hat eine nur sehr kleine Veränderung des Wertes von $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$, also eine sehr kleine Verschiebung der Linie zur Folge. Das heisst, verschieden indizierte Ebenen liegen im Diagramm sehr nahe beisammen, unter Umständen so nahe, dass sie sich voneinander nicht mehr deutlich unterscheiden lassen. Die Angabe von Perioden und Winkeln aus den experimentell erhaltenen Diagrammen verliert in diesem Falle ihre physikalische Bedeutung, da sich zeigen lässt, dass die Versuchsergebnisse durch eine Reihe verschiedener Konstanten gleich gut wiedergegeben werden können [3]), eine und dieselbe quadratische Form also gleichzeitig für verschiedene Kantenlängen des Elementarkörpers gilt. Eine experimentelle Unterscheidung zwischen den verschiedenen Gittern ist daher unmöglich.

[1]) Zwischen den sechs Grössen $k_{ij}$ besteht eine Beziehung, so dass nur fünf unabhängig voneinander sind.

[2]) Vgl. P. Niggli, Zeitschr. f. Krist. **57**, 253 (1922).

[3]) Vgl. etwa A. Broomée, Physik. Zeitschr. **24**, 124 (1923).

## Die verwendete Methode.

### 1. Drehkristallverfahren.

Um der Vieldeutigkeit des Ergebnisses abzuhelfen und so die Sicherheit der Gitterbestimmung zu vergrössern, muss man auf die im natürlichen Kristall vorhandene Ordnung der Kristallflächen zurückgreifen. Da nämlich durch das Pulvern der Kristalle eine Gleichberechtigung aller Netzebenen in bezug auf ihre Lage im Raum erzwungen wird, bleibt für die Unterscheidung der einzelnen Ebenen voneinander nurmehr der für sie charakteristische Netzebenenabstand $d$ übrig.

In einem natürlich gewachsenen Kristall unterscheiden sich aber die verschiedenen Ebenenscharen nicht nur durch ihre $d$-Werte, sondern auch noch durch ihre Lage zu den Achsen des Kristalles. Zeichnet man nun eine dieser Achsen physikalisch dadurch aus, dass man sie als Drehachse eines Kristalles im monochromatischen Röntgenstrahl wählt, so lassen sich die verschiedenen Netzebenen ausser durch ihre Abstände $d_{(hkl)}$ auch noch durch den Winkel $\varrho$ voneinander unterscheiden, welchen ihre Normalen mit der Drehachse einschliessen. Man erhält hierdurch neben einer Reihe von $d$-Werten, welche man für die Auswertung der Debye-Scherrer-Diagramme immer benutzt, noch eine zweite Reihe von experimentell messbaren Grössen (Winkel) und hat daher mehr Möglichkeiten, eine bestimmte angenommene quadratische Form auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Ein Verfahren, welches diese Möglichkeit sich zunutze macht, wurde von de Broglie[1]), H. Seemann[2]), E. Wagner[3]) zur Erzeugung von Drehspektrogrammen angegeben und von F. Rinne[4]) und E. Schiebold[5]) bei einer Reihe von Strukturbestimmungen mineralogischer Kristalle verwendet; es besitzt den Vorteil grösserer Sicherheit und umfangreicherer Kontrollmöglichkeiten. Immerhin ist es auch hier notwendig, die eigentlich wichtigen Grössen — nämlich die Kantenlängen des Elementarkörpers — im Umweg über die quadratische Form zu berechnen.

### 2. Anwendung der Schichtlinienbeziehung.

Diese Notwendigkeit und mit ihr jede Unsicherheit, die durch sie bedingt ist, fällt aber fort, wenn man sich bei Gitterbestimmungen der

[1]) Compt. rend. **157**, 924 (1913); **158**, 177 (1914).

[2]) Physik. Zeitschr. **20**, 55, 169.

[3]) Physik. Zeitschr. **16**, 30 (1915).

[4]) Röntgenogr. Feinbaustudien, Abh. d. math.-phys. Klasse d. sächs. Ak. d. Wiss. **38**, 3 (1921); Kristallogr. Formenlehre u. Anleitung zu kristallogr.-optischen röntgenogr. Untersuchungen, S. 236, Leipzig 1922.

[5]) Zeitschr. f. Physik **9**, 180 (1922); Zeitschr. f. Krist. **57**, 579 (1923).

Schichtlinienbeziehung bedient. Diese Beziehung ist von M. Polanyi[1] gelegentlich der Auswertung der von R. O. Herzog und W. Jancke[2] hergestellten Röntgenfaserdiagramme aufgefunden und gemeinsam mit K. Weissenberg[3] erweitert worden. Sie besagt, dass bei der Drehung eines Kristalles um eine kristallographische Richtung die reflektierten Strahlen aller Netzebenen, die den auf die Drehache bezüglichen Index gemeinsam haben, auf einem der Drehachse umschriebenen Doppelkegelmantel liegen, dessen Spitze sich im reflektierenden Kristall befindet. Die Reflexionen sind also auf Schichtlinien angeordnet, die auf zylindrischen Filmen gerade Linien, auf Platten Hyperbeln bilden. Alle zur Zone der Drehungsachse gehörigen Ebenen reflektieren auf die mittlere Schichtlinie, den „Äquator", alle Netzebenen mit dem auf die Drehachse bezüglichen Index 1 auf die erste Schichtlinie oberhalb und unterhalb desselben, die mit dem Index 2 auf die zweite und so fort. Aus der Entfernung der Schichtlinien vom Äquator lässt sich nun unmittelbar die Identitätsperiode, d. h. der Abstand identischer Beugungszentren auf der Drehungsachse berechnen. Nicht zur Reflexion kommen bei diesen aufrechten Drehaufnahmen (Drehachse 90° zur Strahlrichtung) nur die Netzebenen, welche fast oder ganz senkrecht zur Drehachse liegen. Um auch von diesen Ebenen Interferenzen zu erhalten, muss man die Drehachse um den in Frage kommenden Reflexionswinkel gegen den Strahl neigen. In die Formeln zur Berechnung dieser schiefen Diagramme geht dann noch der Neigungswinkel der Drehachse ein. Für die vorliegende Strukturbestimmung waren keine schiefen Aufnahmen notwendig. Die im folgenden angegebenen Formeln beziehen sich daher nur auf aufrechte Drehaufnahmen.

Fig. 1 stellt einen schematischen Querschnitt durch die zylindrische Kamera in der durch Primärstrahlrichtung und Drehachse bestimmten Ebene dar. In $K$ befindet sich der an der Drehachse $D$ befestigte Kristall. Der durch die Blende $B$ ausgeblendete Primärstrahl $S$ trifft den Film $F$ in $P$. $S'_n K S_n$ sei die Erzeugende des Doppelkegelmantels, auf dem die reflektierten Strahlen aller Netzebenen $(hkn)$ liegen.

$$PS_n = PS'_n = e_n$$

ist dann die Entfernung der von diesen Strahlen gebildeten $n$ten Schichtlinie vom Äquator, $\mu_n$ der Winkel, den sie mit der Drehachse einschliessen. Dann besteht zwischen $\mu_n$, dem bekannten Kamera-

[1] Zeitschr. f. Physik **7**, 149 (1921).
[2] Zeitschr. f. Physik **3**, 196 (1920).
[3] M. Polanyi und K. Weissenberg, Zeitschr. f. Physik **9**, 123 (1922); **10**, 41 (1922).

radius $r$ und dem aus dem Diagramm abzulesenden Schichtlinienabstand $e_n$ die Beziehung

$$\operatorname{tg}(90 - \mu_n) = \frac{e_n}{r} . \tag{3}$$

Aus $\mu_n$ ist dann der Identitätsabstand $J$ auf der Drehachse berechenbar mit Hilfe der Gleichung

$$J = \frac{n\lambda}{\cos \mu_n} . \tag{4}$$

Man kann sich den Inhalt dieser Gleichung am besten dadurch klar machen, dass man nach einer Bemerkung von P. P. Ewald auf

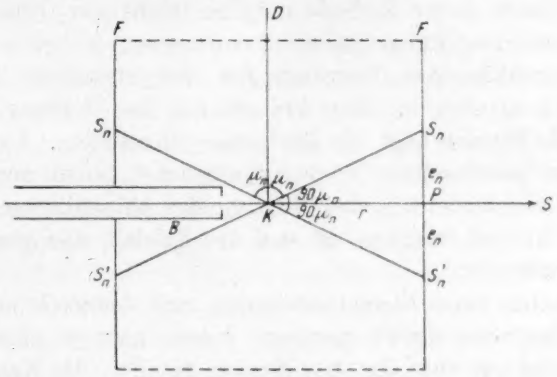



Fig. 1[1]).

die Beugungserscheinungen eines linearen Gitters zurückgreift. So wie nämlich W. H. Bragg zur Ableitung des bekannten Reflexionsgesetzes sich den Kristall in lauter Netzebenenscharen zerlegt denkt und an Stelle des tatsächlichen Beugungsvorganges am Raumgitter eine gedachte räumliche Reflexion an Netzebenen setzt, kann man sich auch den Kristall in lauter nebeneinander gestellte lineare Gitter aufgelöst denken und zusehen, zu welchen Beugungserscheinungen eine Reihe solcher paralleler Fäden Anlass gibt.

In der Fig. 2 seien $P$, $P_1$, $P_2$, ... auf der Drehachse liegende als Beugungszentren wirkende Massenschwerpunkte mit der Identitätsperiode $PP_1 = P_1P_2 = J$.

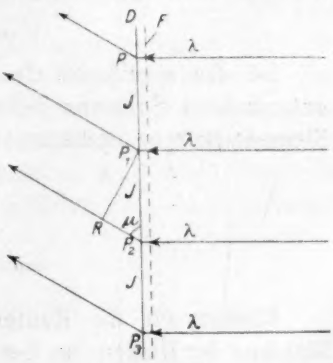



Fig. 2.

[1]) Statt „90 $\mu_n$“ lies: „90° $-\mu_n$“.

Der Kristall wird von einem Bündel paralleler Röntgenstrahlen von der Wellenlänge $\lambda$ getroffen. Die Wellenfront $F$ ist parallel der Drehachse. Die Strahlen werden nun in $P$, $P_1$, $P_2$ ... unter einem Winkel $\mu_n$ gebeugt. Interferenz wird eintreten, wenn

$$P_1 R = n \cdot \lambda$$

ist. Dann ist in dem rechtwinkligen Dreieck $P_1 P_2 R$

$$\cos \mu_n = \frac{n \cdot \lambda}{J} .$$

Für die erste Schichtlinie ist $n = 1$, für die zweite $n = 2$ usf. Es ist also nach dieser Methode möglich, nicht nur Gitterkonstanten, sondern direkt Identitätsperioden zu vermessen, wobei sich die voneinander unabhängigen Vermessungen der einzelnen Schichtlinien gegenseitig kontrollieren. Man braucht nur die Richtung, in der die zu messende Periode liegt, als Drehachse einzustellen. Um diese Einstellung der gewünschten Richtung möglichst genau vornehmen zu können, ist es erforderlich, dass die Lage des Achsenkreuzes im makroskopischen Kristall bestimmt ist und der Kristall eine gewisse Grösse nicht unterschreitet.

Die Kanten eines Elementarkörpers sind demnach mit Hilfe der Drehkristallmethode direkt messbar, indem man je eine Aufnahme unter Drehung um eine der drei Kanten macht. Als Kontrolle kann das makroskopisch bestimmte Achsenverhältnis dienen, das allerdings oft nicht mit dem röntgenographisch gemessenen identisch ist. Doch verhalten sich die einzelnen Glieder des einen zu den entsprechenden des anderen stets wie kleine ganze Zahlen. Das Volumen des Elementarkörpers erhält man aus den Kanten $a$, $b$, $c$ durch die dem vorliegenden Kristallsystem entsprechende Formel

$$V = f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma).$$

Ist das spezifische Gewicht $s$ und das Molekulargewicht $M$ der untersuchten Substanz bekannt, so lässt sich die Anzahl $n$ der im Elementarkörper enthaltenen Moleküle berechnen aus der Gleichung

$$s = \frac{1}{V} \cdot \frac{n \cdot M}{L} \quad (L = \text{Lohschmidtsche Zahl})$$

$$n = \frac{V \cdot s}{M} \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}. \qquad (5)$$

Ebenso wie die Kanten können auch die Identitätsperioden in Richtung der Diagonalen des Elementarkörpers aus den entsprechenden Schichtliniendiagrammen unmittelbar berechnet werden. Durch Ver-

gleich der auf diese Weise ermittelten Längen mit den aus den gefundenen Kanten berechneten Diagonalen ergibt sich die Translationsgruppe, d. h. ob der Elementarkörper einfach primitiv (Flächen- und Raummitte unbesetzt) oder mehrfach primitiv (flächenzentriert oder innenzentriert) ist. In letzterem Falle findet man als Identitätsperiode nur die halbe Länge der entsprechenden Diagonale.

Aus diesen Feststellungen, der Anzahl der Moleküle im Elementarkörper und der Anzahl der Atome verschiedener Art im Molekül, folgt unter Benutzung der von P. Niggli aufgestellten Tabellen[1]) die Ausschliessung einer grossen Anzahl der für das vorliegende Kristallsystem möglichen Raumgruppen. Erst zur eindeutigen Bestimmung der Raumgruppe ist eine vollständige Durchmessung der Diagramme erforderlich. Um eine Indizierung der die Interferenzen hervorrufenden Netzebenen vornehmen zu können, berechnet man mit Hilfe der quadratischen Form das theoretische Diagramm, das bei dem gefundenen Elementarkörper und gleichmässiger Reflexion aller Netzebenen entstehen müsste. Da auf jede Schichtlinie nur die Netzebenen reflektieren, welche bezüglich der Drehachse denselben Index haben, wird die Berechnung des theoretischen und die Indizierung des gefundenen Diagramms sehr vereinfacht. Durch Berücksichtigung der Intensitäten bzw. Auslöschungen der auftretenden Interferenzen kann es, im speziellen Falle wiederum unter Benutzung der erwähnten Nigglischen Tabellen gelingen, die Raumgruppe und bei einfacheren Strukturen auch die Abstände der Atome eindeutig zu bestimmen[2]).

### 3. Experimentelle Ausführung.

Bei der Einrichtung der für die röntgenographischen Untersuchungen dienenden Apparatur entsteht zuerst die Frage, ob man sich eines Coolidgerohres oder eines Gasrohres bedienen soll. Im Coolidgerohr tritt stets schon nach kürzerer Betriebszeit infolge Zerstäubung des Glühdrahtes ein merklicher Wolframbeschlag an der Antikathode auf. Bei Benutzung einer Kupferantikathode wird dann zugleich mit der $K_\alpha$- und $K_\beta$-Linie des Kupfers auch die $L$-Serie des Wolframs angeregt, deren am stärksten auftretende $\alpha$-Linie zwischen $K_\alpha$ und $K_\beta$ des Kupfers liegt.

[1]) P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig 1919 (im folgenden mit P. Niggli loc. cit. zitiert).

[2]) Vgl. hierzu H. Mark und K. Weissenberg, Röntgenographische Bestimmung der Struktur des Harnstoffs und des Zinntetrajodids [Zeitschr. f. Physik, **16**, 1 (1923)].

$$\lambda_{CuK_\alpha} = 1{\cdot}54 \text{ Å}$$
$$\lambda_{WL_\alpha} = 1{\cdot}47 \text{ Å}$$
$$\lambda_{CuK_\beta} = 1{\cdot}39 \text{ Å}.$$

Diese dritte zu berücksichtigende Wellenlänge erschwert natürlich die Auswertung. Es wurde daher ein Gasrohr verwendet, das im wesentlichen der Siegbahnschen Gasröhre[1]) nachgebildet war. Um Lötstellen zu vermeiden, war der ganze metallische Teil mit Ausnahme des Kühlmantels und der Antikathode in einem Stück aus Messing gegossen. Die Antikathode ist leicht auswechselbar durch einen Metallschliff, die Aluminiumkathode durch einen Hochspannungsisolator eingeführt. Die Strahlung tritt durch drei Fenster von 4 mm Durchmesser aus, die mit 0·02 bis 0·03 mm dicker Aluminiumfolie belegt sind. Um eine ausreichende Kühlung des Rohres zu ermöglichen, waren auch in dem die Antikathode umgebenden Teil Bohrungen angebracht und mit der Mantelkühlung verbunden. Die Kathode wurde isoliert gekühlt. Das Wasser floss dabei aus einem ein Stockwerk höher isoliert aufgestellten, 200 Liter fassenden Becken durch die Kathodenkühlung in ein ebensolches neben dem Rohr stehendes. Auf diese Weise wurde bewirkt, dass die Strömungsgeschwindigkeit genügend gross war und das Vorratsbecken bei dauerndem Betrieb nur zweimal täglich aufgefüllt werden musste.

Während nun, wie oben gesagt, die Auswertung durch die Drehmethode bedeutend vereinfacht wird, ist die experimentelle Ausführung schwieriger als beim Debye-Scherrer-Verfahren.

Statt eines Kristallpulvers braucht man grössere Kristalle von mindestens 2 mm Länge und 0·5 mm Dicke, welche so gut ausgebildet sein müssen, dass man unter dem Mikroskop die kristallographischen Flächen und Kanten erkennen kann. Der Kristall wird zunächst ungefähr befestigt, mit der Drehvorrichtung unter das binokulare Mikroskop gebracht und bei 25facher Vergrösserung die gewünschte Kante oder Diagonale als Drehungsachse eingestellt. Dann muss die Drehachse in der Kamera vor der Blende so gerichtet werden, dass der Kristall während der Drehung stets mitten im Strahlengang bleibt und keine kegelnden oder kreisenden Bewegungen ausführt. Um die Achse in die erforderliche Lage bringen zu können, ist sie auf einem Kreuztisch befestigt. Läuft der Kristall nicht genau zentrisch, oder hat das einfallende Strahlenbündel eine Streuung von mehr als 2—3°, so tritt jede Interferenz mehrfach auf, die Schichtlinien werden undeutlich,

[1]) Hadding, Zeitschr. f. Physik **3**, 369 (1920).

oder bei grossen Perioden sogar vollständig unerkennbar. Bei niedrig symmetrischen Kristallen, wo die Interferenzen verschiedener Ebenen oft nur um 1—2° voneinander entfernt liegen, wird dann eine Auswertung unmöglich. Der Kristall muss also sehr genau zentriert sein und die Strahlung so ausgeblendet werden, dass die Divergenz des Bündels möglichst gering wird, aber noch genügende Intensität vorhanden ist. Als zweckentsprechend erwies sich eine Blende von 80 mm Gesamtlänge und 1·2 mm lichter Weite. Die Streuung wird so auf 1° 50′ beschränkt. Das dem Kristall zugekehrte Ende der Blende wurde 5 mm tief auf 3 mm Weite aufgebohrt, um die durch divergierende Strahlung am Rande der Austrittsöffnung erregte Sekundärstrahlung aufzufangen.

Diese Ausblendung aller Strahlen, die um mehr als 1° 50′ divergieren, bewirkt natürlich eine Schwächung der Intensität des Primärstrahlbündels. Auch die Intensität der Sekundärstrahlen wird im Vergleich zum Debye-Scherrer-Verfahren geschwächt, da bei der Drehkristallmethode die einzelnen Netzebenen nicht dauernd unter dem Reflexionswinkel zum Strahl liegen, sondern bei jeder Umdrehung nur einige Male (bei niedrig-symmetrischen Kristallen nur 1—2 mal) für einen bestimmten Diagrammpunkt zur Reflexion gelangen. Diese aus der Struktur der natürlich gewachsenen Kristalle unmittelbar folgenden Intensitätsverluste müssen, um trotzdem eine genügende Stärke der Interferenzen zu erzeugen, ausgeglichen werden. Das kann geschehen durch Steigerung der Intensität der Primärstrahlung und Verlängerung der Belichtungszeit.

Der Steigerung der Intensität sind bei dem beschriebenen Bau des Rohres nur durch die Leistungsfähigkeit der Transformatoren Grenzen gesetzt. Der benutzte Transformator erlaubte nur eine Dauerbelastung von durchschnittlich 20 M.-A. bei 50—60 K.-V. Indessen wurde das Rohr ohne Schädigung mit 50 M.-A. und 50 K.-V. betrieben.

Zur Erzielung kräftiger Interferenzen, auch von höheren Ordnungen, ist für rein organische Substanzen (d. h. solche, die nur aus *C, N, O, H* bestehen) eine Belichtung von etwa 3000 Milli-Ampère-Minuten bei der vier- bis fünffachen Anregungspannung erforderlich, also bei 15 M.-A. eine Belichtungszeit von 3 Stunden. Substanzen, die Atome höherer Ordnungszahl enthalten, z. B. $C_6Cl_6$, $C_6Br_6$, $CBr_4$, brauchen die doppelte Zeit und länger, Jodverbindungen, wie $C_6J_6$, $C_2J_2$, $C_2H_4J_2$ absorbieren *Cu*-Strahlung so stark, dass erst bei tagelanger Belichtung ein brauchbares Diagramm entsteht[1]).

[1]) Vgl. H. Mark und K. Weissenberg, loc. cit., S. 21 Anm.

Um den für solche Aufnahmen notwendigen Dauerbetrieb zu ermöglichen, ist eine sicher arbeitende Hochvakuumpumpe und gleichmässige Gaszufuhr erforderlich. Als Pumpe wurde eine Quecksilber-Stufenstrahlpumpe [1]) aus Quarz mit Wasserstrahlpumpe bzw. einem auf Hochvakuum gebrachten 2 Literglasballon als Vorvakuum benutzt. Das für den Übergang von Entladungen erforderliche Gas (Luft) tritt durch einen zweiten Tubus in das Rohr ein, der dem zur Pumpe führenden gegenüber liegt.

Für die vorliegende Strukturbestimmung wurde eine zylindrische Drehkamera von 2·86 cm Radius und 6 cm Höhe verwendet.

Die Strahlung wurde mit Hilfe eines Drehspektrographen auf ihre Zusammensetzung geprüft und dadurch die spektroskopische Reinheit

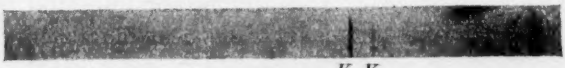



Fig. 3.

des Antikathodenkupfers festgestellt. Als Fig. 3 ist das dabei erhaltene Spektrogramm mitgeteilt, auf dem man ausser der $K_\alpha$- und $K_\beta$-Linie des *Cu* keine andere monochromatische Strahlung von merklicher Intensität finden kann.

## Die Struktur des Hexamethylentetramins $C_6H_{12}N_4$ [2]).

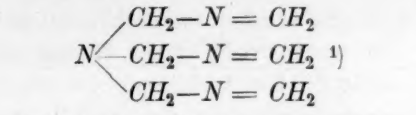
### 1. Strukturformeln, Kristallform.

Die chemische Strukturformel des Hexamethylentetramins steht nicht genau fest. Angegeben werden:

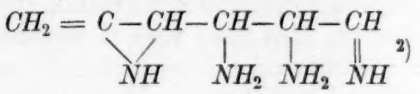
---

[1]) Fa. Hanff & Buest, Berlin.

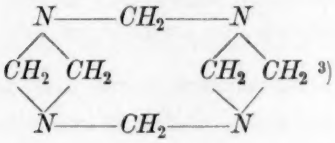
[2]) Während die Struktur des Hexamethylentetramins untersucht wurde, wurde uns bekannt, dass R. G. Dickinson und A. L. Raymond im Anfang dieses Jahres eine Strukturbestimmung des Hexamethylentetramins veröffentlicht haben [Journ. Amer. Chem. Soc. **45** 22, (1923)]. In Übereinstimmung mit der vorliegenden Untersuchung gibt Dickinson als Kantenlänge des Elementarkörpers 7·02 Å, als Raumgruppen $T^3$, $T_d^3$, $T_d^4$ an, während die von ihm bestimmten Parameter 0·12 für die *N*-Atome und 0·235 für die *C*-Atome etwas von den von uns gefundenen 0·13 und 0·26 abweichen. Diese geringen Unterschiede erklären sich aber ohne weiteres aus der Anwendung verschiedener Untersuchungsverfahren sowie daraus, dass es sich in beiden Fällen nur um Schätzungen der Intensitätsverteilung handelt. Man kann daher wohl sagen, dass die beiden auf verschiedenen Wegen durchgeführten Strukturbestimmungen auch hinsichtlich der Atomabstände in durchaus befriedigender Weise übereinstimmen.



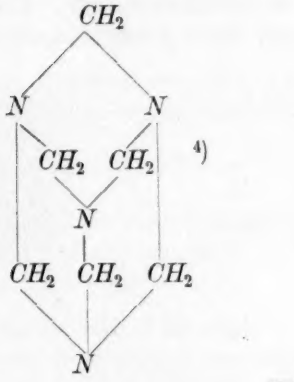
(I)



(II)



(III)



(IV)

Die unter (IV) aufgeführte Formel ist nach den neueren chemischen Untersuchungen wahrscheinlich die richtige[5]), doch ist sie noch nicht allgemein angenommen[6]). Es war zu hoffen, dass auf röntgenographischem Wege die Zusammensetzung des Moleküls im festen Zustande und somit auch die für diesen Aggregatzustand geltende Strukturformel festgestellt werden könnte.

Das Hexamethylentetramin kristallisiert im kubischen System und zwar in Rhombendodekaedern[7]). Für die röntgenographische Unter-

[1]) Lösekann, Chem. Zeitung **14**, 1409; Cambier & Brochet, Compt. rend. **120**, (2) 105.

[2]) Cohn, Journ. f. prakt. Chemie (2) **56**, 345.

[3]) Delépine, A. ch. (7) **15**, 523.

[4]) Duden, Scharff, Ann. d. Chemie **288**, 218 (1895).

[5]) Pummerer, Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. **56**, 1255 (1923).

[6]) Vgl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch I, **1**, 751.

[7]) P. Groth, Elemente d. phys. und chem. Kristallogr., München-Berlin 1921; Sachs, Zeitschr. f. Kristallogr. **34**, 160.

suchung geeignete Kristalle wurden durch Kristallisation aus heissem Alkohol erhalten. Sie waren nach einer Rhombendodekaederfläche schwachtafelig ausgebildet[1]). Die Ausbildung der Rhombendodekaeder-(⟨110⟩-)Ebenen als Begrenzungsflächen des Kristalls lässt es bereits als wahrscheinlich erscheinen, dass diese Ebenen besonders dicht belegt sind, d. h. dass der würfelförmige Elementarkörper raumzentriert ist. Denn die dichtest belegten Netzebenen treten fast immer als Grenzflächen bzw. Spaltflächen der Kristalle auf[2]).

**2. Bestimmung des Elementarkörpers und der Translationsgruppe.**

Eine Rhombendodekaederfläche hat nun in bezug auf den Elementarkörper die in Fig. 4 gezeichnete Lage. Zur Feststellung der Kantenlänge des Elementarwürfels (Identitätsperiode in der [100]-Richtung)

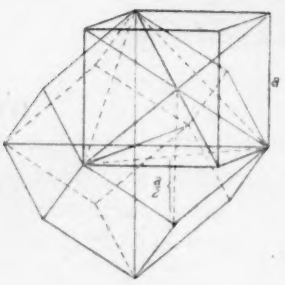


Fig. 4.

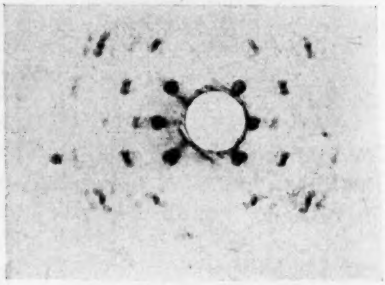


Fig. 5. 3/4 nat. Grösse.
Drehdiagramm um die [100]-Richtung.

muss also die kurze Diagonale eines als Grenzfläche erscheinenden Rhombus als Drehachse eingestellt werden. Das hierbei erhaltene Diagramm zeigt Fig. 5, die Vermessung der Schichtlinien Tabelle 1. $2e_n$ ist der Abstand der beiden $n$-ten Schichtlinien voneinander, $\mu_n$ der aus der Gleichung (3)

$$\operatorname{tg}(90 - \mu_n) = \frac{e_n}{r}$$

berechnete zugehörige Winkel, $J_{[100]}$ die Identitätsperiode in der [100]-Richtung, berechnet aus $\mu_n$ nach der Gleichung (4)

$$J = \frac{n \cdot \lambda}{\cos \mu_n} .$$

[1]) Schwärzlin, Ann. d. Chemie, **331**, 105 (1905).
[2]) Vgl. z. B. P. Groth, loc. cit., S. 66.

Tabelle 1.

| Schichtlinie | $2e_n$ | $\mu_n$ | $J_{[100]}$ |
|---|---|---|---|
| I | 1·30 | 77° 10′ | 6·94 |
| II | 2·8 | 63° 55′ | 6·89 |
| III | 4·9 | 49° 20′ | 7·14 |

Aus diesen drei unabhängig voneinander berechneten Werten ergibt sich ein Mittelwert von:

$$J_{[100]} = 6{\cdot}99 \text{ Å}.$$

Die Kante des Elementarkörpers ist also $a = 6{\cdot}99$ Å, das Volumen

$$V = a^3 = 341 \text{ Å}^3.$$

Aus diesem Volumen, der Dichte $s = 1{\cdot}337$[1]) und dem Molekulargewicht $M = 140$ ist nach der oben angegebenen Formel (5)

$$n = \frac{V \cdot s}{M} \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{-23},$$

die Anzahl $n$ der im Elementarkörper vorhandenen Moleküle berechenbar. Es wurde im vorliegenden Falle gefunden

$$n = 1{\cdot}997.$$

Der Elementarkörper enthält also 2 Moleküle.

Um die Translationsgruppe festzustellen und namentlich zu prüfen, ob der Elementarkörper raumzentriert ist, wurde eine zweite Aufnahme unter Drehung um die Raumdiagonale gemacht, also die Rhombendodekaederkante in die Drehrichtung eingestellt. Das Ergebnis der Aufnahme zeigt Fig. 6, die Berechnung der Identitätsperiode Tabelle 2.

Tabelle 2.

| Schichtlinie | $2e_n$ | $\mu_n$ | $J_{[111]}$ |
|---|---|---|---|
| I | 1·5 | 75° 18′ | 6·06 |
| II | 3·32 | 59° 50′ | 6·13 |
| | | Mittelwert: | 6·10 Å. |

Der bei einfachem Würfel für die Raumdiagonale aus der gemessenen Kante $a = 6{\cdot}99$ Å berechnete Wert ist aber 12·10 Å, das ist fast genau das Doppelte der gefundenen Periode. Der Elementarkörper ist also raumzentriert.

[1]) Die Dichte wurde mit Hilfe der Schwebemethode in einem Gemisch von Äthylenbromid und Äther bestimmt.

Endlich wurde noch eine Aufnahme unter Drehung um die [110]-Richtung gemacht, das ist die Flächendiagonale des Elementarkörpers, die lange Diagonale der Rhombendodekaederfläche (Fig. 7, Tabelle 3).

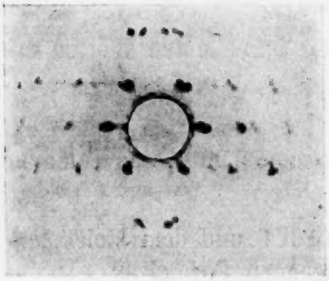


Fig. 6. 3/4 nat. Grösse.
Drehdiagramm um die [111]-Richtung.

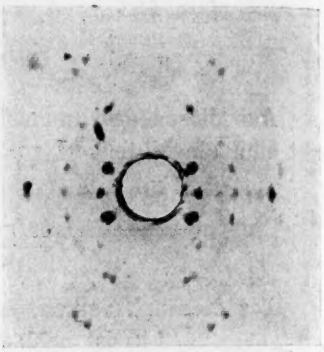


Fig. 7. 3/4 nat. Grösse.
Drehdiagramm um die [110]-Richtung.

Tabelle 3.

| Schichtlinie | $2\,e_n$ | $\mu_n$ | $J_{[110]}$ |
|---|---|---|---|
| I | 0·90 | 81° 3′ | 9·87 |
| II | 1·90 | 71° 35′ | 9·80 |
| III | 3·03 | 62° 5′ | 9·90 |
| IV | 4·55 | 51° 30′ | 9·90 |
| | | Mittelwert: | 9·87 Å. |

Die Übereinstimmung mit dem berechneten Werte 9·90 Å. bestätigt die Richtigkeit der beiden anderen Vermessungen.

### 3. Quantitative Vermessung der Diagramme.

Zur Bestimmung der Raumgruppe ist die Vermessung aller in den Diagrammen auftretenden Interferenzen erforderlich. Hierdurch wird zugleich die Richtigkeit des bisherigen Befundes nachgeprüft, denn auf allen Diagrammen dürfen nur die Reflexionen auftreten, die aus dem gefundenen Gitter abgeleitet werden können.

Es wurde zunächst das bei Drehung um die [100]-Richtung erhaltene Diagramm 1 vermessen. Da die verwendete zylindrische Kamera einen Umfang von 180 mm hat, so ist die Zahl, die auf dem ausgebreiteten Film die Entfernung zweier einander entsprechender Interferenzen einer Schichtlinie in Millimetern angibt, zugleich die in

Grad angegebene Grösse des zugehörigen Aufspaltungswinkels. Unter Aufspaltungswinkel wird dabei der Winkel verstanden, den die durch Primärstrahlrichtung und Drehachse gelegte Ebene mit der durch den reflektierten Strahl und die Drehachse bestimmten einschliesst. Bei Punkten des Äquators ist das zugleich der Reflexionswinkel der zugehörigen Netzebene. Auf den Schichtlinien besteht zwischen dem gemessenen Winkel $\alpha$ und dem Reflexionswinkel $\vartheta$ die Beziehung:

$$\cos\alpha = \frac{\cos\vartheta}{\sin\mu_n}. \tag{6}$$

$\mu_n$ ist der aus der Entfernung der Schichtlinien berechnete Winkel, den die Drehachse mit dem reflektierten Strahl einschliesst.

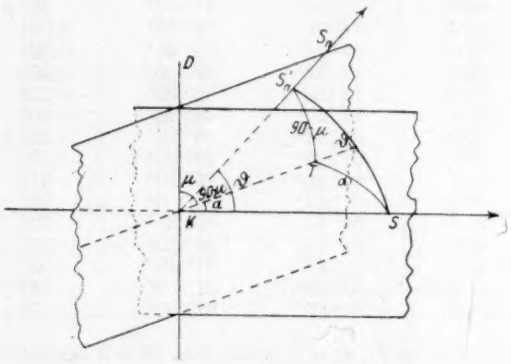



Fig. 8.

Die Ableitung der Beziehung ist aus Fig. 8 ersichtlich, in der $KS$ der Primärstrahl, $KS_n$ ein reflektierter Strahl ist, der mit der Drehachse $DK$ den Winkel $\mu_n$ einschliesst. Seine Projektion auf die durch $K$ senkrecht zur Drehachse gelegte Ebene sei $KT$. $\alpha$, $\vartheta$, 90-$\mu$ sind dann Seiten des rechtwinkligen Kugeldreiecks $SS'_nT$.

Die Ausmessung von Diagramm 1 (Fig. 5) ergab die in Tabelle 4, Spalte 2 angegebenen $\alpha$-Werte. Daraus wurden die $\frac{\vartheta}{2}$-Werte der Spalte 3 bestimmt. Um die auftretenden Interferenzen zu indizieren und festzustellen, welche Reflexionen fehlen, werden jetzt die Reflexionswinkel aller reflektierenden Netzebenen mit Hilfe der quadratischen Form berechnet. Die quadratische Form für das kubische System ist:

$$4\sin^2\frac{\vartheta}{2} = \frac{1}{a^2}\cdot(h^2 + k^2 + l^2).$$

Tabelle 4.

| Interferenzpunkt | $a$ | $\frac{\vartheta}{2}$ | $\frac{\vartheta}{2}$ theoretisch | Indizes | Geschätzte Intensität |
|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 17·5 | 8° 45′ | 8° 55′ | 110 | s. st. |
| $A_2$ | 25·5 | 12° 45′ | 12° 38′ | 200 | m. |
| $A_3$ | 32·0 | 16° 0′ | 16° 15′ | 220 $\beta$ | s. s. |
| $A_4$ | 36·7 | 18° 21′ | 18° 10′ | 220 | s. |
| $A_5$ | 55·7 | 27° 51′ | 27° 40′ | 330 | s. s. |
| $A_6$ | 77·0 | 38° 30′ | 38° 20′ | 440 | s. |
| $A_7$ | 80·5 | 40° 15′ | 40° 55′ | 600 | s. s. |
| $A_8$ | 123·0 | 61° 30′ | 61° 0′ | 800 | s. |
| $I_1$ | 12·5 | 8° 52′ | 8° 55′ | 101 | s. st. |
| $I_2$ | 26·2 | 14° 27′ | 14° 10′ | 211 $\beta$ | s. |
| $I_3$ | 29·0 | 15° 37′ | 15° 32′ | 211 | st. |
| $I_4$ | 42·5 | 22° 0′ | 21° 57′ | 321 $\beta$ | s. |
| $I_5$ | 47·4 | 24° 20′ | 24° 10′ | 321 | m. |
| $I_6$ | 67·5 | 34° 3′ | 33° 55′ | 501 | s. |
| $I_7$ | 90·5 | 45° 15′ | 45° 0′ | 541 | s. |
| $II_1$ | 17·8 | 15° 35′ | 15° 32′ | 112 | st. |
| $II_2$ | 26·3 | 18° 10′ | 18° 10′ | 202 | s. |
| $II_3$ | 33·4 | 20° 42′ | 20° 10′ | 222 $\beta$ | s. s. |
| $II_4$ | 38·0 | 22° 28′ | 22° 20′ | 222 | st. |
| $II_5$ | 42·8 | 24° 22′ | 24° 10′ | 312 | m. |
| $II_6$ | 59·0 | 31° 13′ | 31° 0′ | 332 | s. |
| $II_7$ | 94·0 | 46° 51′ | 46° 35′ | 622 | s. s. s. |
| $III_1$ | 28·5 | 24° 17′ | 24° 10′ | 123 | m. |
| $III_2$ | 42·0 | 27° 57′ | 27° 40′ | 303 | s. s. |
| $III_3$ | 51·0 | 30° 50′ | 31° 0′ | 233 | s. |
| $III_4$ | 61·5 | 34° 27′ | 33° 50′ | 413 | s. s. |

A = Äquator, I = 1. Schichtlinie, II = 2. Schichtlinie, III = 3. Schichtlinie, s. = schwach, m. = mittel, st. = stark, s. s. = sehr schwach, s. st. = sehr stark, s. s. s. = sehr sehr schwach.

Für die Würfelkante $a$ wird hierin der theoretische Wert 7.02 Å. eingesetzt, den man aus der Gleichung (5) erhält, wenn die Molekülzahl $n$ genau 2 ist. Die so berechneten Werte für $\sin\frac{\vartheta}{2}$ und $\frac{\vartheta}{2}$ sind nach Schichtlinien geordnet in Tabelle 5 verzeichnet. Dabei ist zu berücksichtigen, dass im kubischen System bei innenzentriertem Elementarwürfel nur Netzebenen mit gerader Indizessumme reflektieren.

Zur Kontrolle dieser Auswertung wurde noch das bei Drehung um die Raumdiagonale erhaltene Diagramm (Fig. 6) vermessen. Das Koordinatensystem, auf das die Indizes bei der 1. Aufnahme bezogen waren, ist hierbei um den Nullpunkt gedreht, indem nicht die eine Achse desselben [001], sondern die [111]-Richtung Drehachse ist. Um zu beurteilen, welche Interferenzen im 2. Diagramm auf den einzelnen Schichtlinien liegen können, ist eine Umindizierung erforderlich. Am

Tabelle 5.

| Indizes | $\sin\frac{\vartheta}{2}$ | $\frac{\vartheta}{2}$ | Indizes | $\sin\frac{\vartheta}{2}$ | $\frac{\vartheta}{2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 110 | 0·155 | 8° 55′ | 411 | 0·465 | 27° 40′ |
| 220 | 0·310 | 18° 10′ | 541 | 0·707 | 45° 0′ |
| 330 | 0·465 | 27° 40′ | | | |
| 440 | 0·620 | 38° 20′ | 202 | 0·310 | 18° 10′ |
| 550 | 0·775 | 50° 50′ | 002 | 0·218 | 12° 38′ |
| 200 | 0·218 | 12° 38′ | 222 | 0·380 | 22° 20′ |
| 400 | 0·436 | 25° 50′ | 442 | 0·654 | 40° 55′ |
| 600 | 0·654 | 40° 55′ | 602 | 0·692 | 43° 50′ |
| 800 | 0·872 | 61° 0′ | 402 | 0·490 | 29° 20′ |
| 420 | 0·490 | 29° 20′ | 112 | 0·268 | 15° 32′ |
| 310 | 0·346 | 20° 15′ | 422 | 0·536 | 32° 20′ |
| 620 | 0·692 | 43° 50′ | 622 | 0·728 | 46° 40′ |
| 510 | 0·559 | 33° 55′ | 312 | 0·410 | 24° 10′ |
| | | | 642 | 0·820 | 55° 0′ |
| 101 | 0·155 | 8° 55′ | 332 | 0·616 | 31° 0′ |
| 301 | 0·346 | 20° 15′ | | | |
| 501 | 0·559 | 33° 55′ | 303 | 0·465 | 27° 40′ |
| 211 | 0·268 | 15° 32′ | 413 | 0·580 | 33° 50′ |
| 321 | 0·410 | 24° 10′ | 123 | 0·410 | 24° 10′ |
| | | | 233 | 0·514 | 31° 0′ |

Tabelle 6.

| Interferenz-punkt | $\alpha$ | $\frac{\vartheta}{2}$ | $\frac{\vartheta}{2}$ theoretiseh | Indizes |
|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 18·0 | 9° 0′ | 8° 55′ | $1\bar{1}0$ |
| $A_2$ | 31·5 | 15° 45′ | 15° 32′ | $2\bar{1}\bar{1}$ |
| $A_3$ | 36·4 | 18° 12′ | 18° 10′ | $2\bar{2}0$ |
| $A_4$ | 43·6 | 21° 48′ | 21° 57′ | $3\bar{2}\bar{1}$ $\beta$ |
| $A_5$ | 49·0 | 24° 30′ | 24° 10′ | $3\bar{2}\bar{1}$ |
| $A_6$ | 55·4 | 27° 42′ | 27° 40′ | $3\bar{3}0$ |
| $A_7$ | 68·0 | 34° 0′ | 33° 50′ | $4\bar{3}\bar{1}$ |
| $A_8$ | 76·8 | 38° 24′ | 38° 20′ | $4\bar{4}0$ |
| $A_9$ | 89·8 | 44° 54′ | 45° 0′ | $5\bar{4}\bar{1}$ |
| $I_1$ | 10·5 | 9° 0′ | 8° 55′ | 110 |
| $I_2$ | 20·8 | 12° 39′ | 12° 38′ | 200 |
| $I_3$ | 28·3 | 15° 48′ | 15° 32′ | $21\bar{1}$ |
| $I_4$ | 38·4 | 20° 21′ | 20° 15′ | $30\bar{1}$ |
| $I_5$ | 43·4 | 22° 42′ | 22° 20′ | $22\bar{2}$ |
| $I_6$ | 47·8 | 24° 42′ | 24° 10′ | $3\bar{2}\bar{1}$ |
| $I_7$ | 60·1 | 30° 35′ | 31° 0′ | $3\bar{3}2$ |
| $II_1$ | 7·0 | 15° 34′ | 15° 32′ | 211 |
| $II_2$ | 20·5 | 18° 4′ | 18° 10′ | 220 |
| $II_3$ | 39·8 | 24° 15′ | 24° 10′ | $32\bar{1}$ |
| $II_4$ | 59·5 | 31° 49′ | 31° 0′ | $33\bar{2}$ |

einfachsten ist es, die zwei Achsen [100] und [010] beizubehalten und an Stelle der [001]-Richtung jetzt die [111]-Richtung als dritte Achse einzuführen. Dann bleiben bei allen Netzebenen die Indizes $h$ und $k$ unverändert, während der dritte Index $l' = h + k + l$ wird. Es liegen also jetzt die Interferenzen aller Netzebenen, deren auf das alte Koordinatensystem bezogene Indizes $h$, $k$, $l$ die Quersumme 0 haben, auf dem Äquator, die mit der Quersumme 1 auf der 1. Schichtlinie usf. Da der Elementarkörper raumzentriert ist, treten aber nur Interferenzen von Netzebenen auf, deren $h + k + l$ eine gerade Zahl ist. Es sind also die 1., 3., 5. usw. Schichtlinie ausgelöscht. Die auf der sichtbaren Schichtlinie I vermessenen Interferenzen gehören zu Netzebenen mit dem letzten Index $l' = h + k + l = 2$, die auf der II. zu $l' = 4$. Das Ergebnis der Vermessung zeigt Tabelle 6 (S. 197).

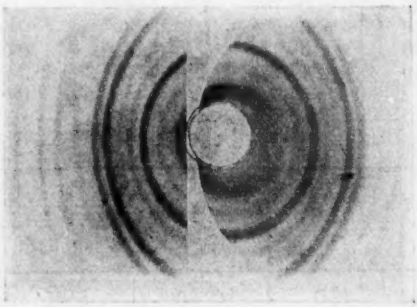


Fig. 9.
$^3/_4$ nat. Grösse.

Ein Vergleich der Intensitäten der auftretenden Interferenzen ist bei Schichtlinienaufnahmen umständlicher als bei Debye-Scherrer-Aufnahmen, da ja die verschiedenen Interferenzpunkte einer Netzebenenschar $\langle hkl \rangle$ nicht von gleich viel Ebenen herrühren [z. B. (110) am Äquator und (101) auf der 1. Schichtlinie nicht von gleich viel Ebenen $\langle 110 \rangle$]. Es wurde daher eine Debye-Scherrer-Aufnahme gemacht (Fig. 9) und die Indizierung der Interferenzkreise durch Vergleich mit den Schichtliniendiagrammen ausgeführt (Tabelle 7).

Da ein Photometer zur genauen Messung der Intensitäten der Interferenzkreise nicht zur Verfügung stand, konnten dieselben nur geschätzt werden, wie in Spalte 3 der Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7.

| $\vartheta$ | Indizes | Intensität |
|---|---|---|
| 18·0 | 110 | s. st. |
| 22·2 | 200 $\beta$ | s. s. s. |
| 25·2 | 200 | s. |
| 28·0 | 211 $\beta$ | s. s. |
| 31·3 | 211 | st. |
| 35·5 | 220 | s. |
| 40·0 | 310 / 222 $\beta$ | s. s. |
| 44·3 | 222 | st. |
| 48·3 | 321 | m. |
| 55·2 | 330 | s. s. |
| 62·0 | 332 | s. |
| 68·2 | 431 | s. |
| 77·2 | 440 | s. |
| 81 | 600 | s. s. s. |
| 86·5 | 602 | s. s. s. |
| 91 | 541 | s. s. |
| 94 | 622 | s. s. s. |
| 101 | 550 | s. s. s. |
| 120 | 800 | s. s. |

### 4. Bestimmung der Raumgruppe.

#### a) Die Lage der Molekülschwerpunkte.

Um die Lage der Molekül- und Atomschwerpunkte im Gitter feststellen zu können, ist die Bestimmung der Raumgruppe erforderlich.

Nach Groth[1]) gehört das Hexamethylentetramin in die hexakisoktaedrische Klasse. Es sind also, wenn diese makroskopisch bestimmte Klasse richtig ist, die 10 Raumgruppen der kubisch holoedrischen Klasse $O_h$ möglich[2]). Unter diesen gibt es nur zwei mit innenzentriertem Elementarwürfel $O_h^9$ und $O_h^{10}$ [3]).

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Raumgruppen ermöglicht Haupttabelle XI[4]), in welcher die für jede kubische Raumgruppe charakteristischen Röntgenperiodenverhältnisse für die Ebenen ⟨100⟩, ⟨110⟩ und ⟨111⟩ angeführt sind. Beim Hexamethylentetramin wurden die Netzebenenabstände (Röntgenperioden) aus den gemessenen Reflexionswinkeln mit Hilfe der Braggschen Beziehung:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\frac{\vartheta}{2}$$

[1]) Loc. cit., S. 266.
[2]) P. Niggli, loc. cit., II. Haupttabelle, S. 132.
[3]) Ebenda, I. Haupttabelle, S. 131.
[4]) Niggli, loc. cit., S. 493.

berechnet zu:

$$d_{100} = 3{\cdot}51\ \text{Å} = \frac{a}{2}$$
$$d_{110} = 4{\cdot}97\ \text{Å}$$
$$d_{111} = 2{\cdot}02\ \text{Å}.$$

Setzt man $d_{100} = \frac{a}{2} = 1$, so ist das Verhältnis

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Dieses Verhältnis besteht für $1 = \frac{a}{2}$ nur bei $O_h^9$. Es muss nunmehr festgestellt werden, ob die Raumgruppe $O_h^9$ alle Punktlagen enthält, die von den im Elementarkörper vorhandenen Molekülen und Atomen gefordert werden. Da der Elementarkörper 2 Moleküle $C_6H_{12}N_4$ enthält, müssen sich ihre Schwerpunkte in zweizähligen Punktlagen befinden. Für die Schwerpunktslagen der Atome gibt es verschiedene Möglichkeiten, je nachdem, ob die *C*- und *N*-Atome je untereinander strukturell gleichwertig sind. In der nachstehenden Zusammenstellung der in Frage kommenden Punktlagen sind die fünfzähligen und alle anderen Punktlagen höherer ungerader Zähligkeit fortgelassen, da sie niemals vorkommen.

Tabelle 8.

| Punktlagen der *N*-Atome | Punktlagen der *C*-Atome |
|---|---|
| $1\times8$ | $1\times12$ |
| $1\times6+1\times2$ | $1\times10+1\times2$ |
| $2\times4$ | $1\times8+1\times4$ |
| $2\times3+1\times2$ | $2\times6$ |
| $3\times2+2\times1$ | $3\times4$ |
| $2\times3+2\times1$ | $4\times2+1\times4$ |
| $4\times2$ | $2\times4+2\times2$ |
| $6\times1+1\times2$ | $1\times6+2\times3$ |
| $1\times6+2\times1$ | $1\times6+1\times4+1\times2$ |
| $8\times1$ | |

Der 1. Faktor gibt die Anzahl, der 2. die Zähigkeit der Punktlagen an.

Für die Punktlagen der *C*-Atome sind noch weitere Kombinationen durch Vertauschung der Faktoren jedes Produktes möglich. Im Folgenden sind alle diese Lagen berücksichtigt.

Aus der Haupttabelle IV[1]), in welcher die einer Raumgruppe zukommenden Punktlagen und ihre Zähligkeiten verzeichnet sind, geht

[1]) Niggli, loc. cit., S. 410.

hervor, dass in $O_h^9$ ausser einer zweizähligen Punktlage für die Molekelschwerpunkte und einer 24-zähligen für die 24 *H*-Atome nur eine 6-, eine 8- und zwei 12-zählige Lagen vorhanden sind, die für die *N*- und *C*-Atome in Betracht kommen. Die *N*-Atome und *C*-Atome müssen also je untereinander strukturell gleichwertig sein und sich in einer 8- bzw. 12-zähligen Lage befinden. Über die Koordinaten dieser Punktlagen gibt die Beschreibung der Raumgruppe $O_h^9$ [1]) Auskunft. Demnach befinden sich die zweizähligen Punktlagen (Moleküle) in (000), ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$), d. h. in den Ecken und der Raummitte des Elementarkörpers, die 8-zähligen (*N*-Atome) in ($^1/_4$, $^1/_4$, $^1/_4$) und allen zugehörigen $^1/_4$-Raumdiagonalpunkten, die 12-zähligen Lagen (Kohlenstoffatome) 1. ohne Freiheitsgrad in ($^1/_2$, $^1/_4$, 0) ($^1/_2$, $^3/_4$, 0) (0, $^1/_2$, $^1/_4$) (0, $^1/_2$, $^3/_4$) ($^1/_4$, 0, $^1/_2$) ($^3/_4$, 0, $^1/_2$) (0, $^3/_4$, $^1/_2$) (0, $^1/_4$, $^1/_2$) ($^1/_2$, 0, $^1/_4$) ($^1/_2$, 0, $^3/_4$) ($^1/_4$, $^1/_2$, 0) ($^3/_4$, $^1/_2$, 0) oder 2. mit einem Freiheitsgrad auf den tetragonalen Drehungsachsen ($C_{4v}$) $[100]^{00}$ $[100]^{1/2\,1/2}$ $^{00}[010]$ $^{1/2\,1/2}[010]$ $[001]_{00}$ $[001]_{1/2\,1/2}$, die 24-zähligen Punktlagen mit einem Freiheitsgrad auf den digonalen Drehungsachsen ($C_{2v}$).

Vom chemischen Standpunkt aus ist diese Struktur sehr unwahrscheinlich, denn die Stickstoffatome liegen je mitten zwischen zwei Molekülschwerpunkten, können also nicht einem bestimmten Molekül zugeordnet werden. Auch die Lage 1 der Kohlenstoffatome erscheint chemisch unmöglich, denn eine Zusammenfassung bestimmter *C*-Atome zu einem Molekül ist nicht vorhanden. Die Struktur ist der eines Ionengitters ähnlich. (In Fig. 10 sind die Lagen der *C*-Atome für diesen Fall auf den im Bilde dem Beschauer zugekehrten Flächen des Elementarwürfels eingezeichnet.)

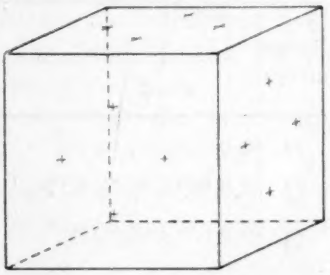


Fig. 10.

Diese kurze Betrachtung macht es bereits wahrscheinlich, dass die makroskopisch bestimmte Kristallklasse $O_h$ nicht richtig ist, was sich auch in anderen Fällen schon aus der röntgenographischen Untersuchung ergeben hat [2]). Es sollen daher jetzt alle kubischen Raumgruppen mit innenzentrierten Elementarkörpern, die die geforderten Röntgenperiodenverhältnisse und Punktlagen besitzen, aufgesucht und dann im folgenden Abschnitt einschliesslich $O_h^9$ ohne alle chemischen

[1]) Niggli, loc. cit., S. 398.

[2]) Vgl. R. W. Wykoff, Amer. Journ. of Sc. 1922, S. 177.

Voraussetzungen lediglich an Hand der Intensitätsverteilung eingehend erörtert werden.

Einen innenzentrierten Elementarkörper haben nun ausser $O_h^9$ noch die Raumgruppen $T^3$, $T^5$, $T_h^5$, $T_h^7$, $T_d^3$, $T_d^6$, $O^5$, $O^8$ [1]. Von diesen besitzen nur $T^3$, $T^5$, $T_h^5$, $T_d^3$, $O^5$ das im vorliegenden Gitter bestehende Verhältnis der Netzebenenabstände: $d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$ für $1 = \frac{a}{2}$ (Haupttabelle XI). Ferner ergibt sich aus der Haupttabelle IV, dass eine Ungleichwertigkeit der $C$-Atome oder $N$-Atome oder beider ausgeschlossen ist, da keine der fünf Raumgruppen Punktlagen besitzt, wie sie für diesen Fall in Tabelle 8, Zeile 3—9, angegeben wurden. Es sind demnach wiederum wie bei $O_h^9$ je eine 2-zählige, 8-zählige, 12-zählige, 24-zählige Punktlage erforderlich. $T^5$ entspricht dieser Forderung nicht, es besitzt nur 8-, 12-, 24-zählige Punktlagen [2]. Eine Übersicht der den Punkten verschiedener Zähligkeit in den jetzt noch zur Erörterung stehenden Raumgruppen $T^3$, $T_h^5$, $T_d^3$, $O^5$ und $O_h^9$ zukommenden Lagen und Symmetriebedingungen gibt Tabelle 9.

Tabelle 9.

| Raumgruppe | $n$-zählige Punktlagen | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $n = 2$ | $n = 8$ | $n = 12$ | $n = 24$ |
| $T^3$ | (0, 0, 0) (1/2, 1/2, 1/2) $T$ | △ $C_3$ | ⬯ $C_2$ | 3 Freiheitsgrade |
| $T_h^5$ | (0, 0, 0) (1/2, 1/2, 1/2) $T_h$ | (1/4, 1/4, 1/4) $C_{3i}$ | ⬯ $C_{2v}$ | auf S. E. |
| $T_d^3$ | (0, 0, 0) (1/2, 1/2, 1/2) $T_d$ | △ $C_{3v}$ | (1/2, 0, 1/4) $S_4$<br>⟨⬯⟩ $C_{2v}$ | ⟨⬯⟩ $C_2$<br>auf S. E. |
| $O^5$ | (0, 0, 0) (1/2, 1/2, 1/2) $O$ | (1/4, 1/4, 1/4) $D_3$ | (1/2, 0, 1/4) $V$<br>□ $C_4$ | ⬯ $C_2$ |
| $O_h^9$ | (0, 0, 0) (1/2, 1/2, 1/2) $O_h$ | (1/4, 1/4, 1/4) $D_{3d}$ | (1/2, 0, 1/4) $V_d$<br>□ $C_{4v}$ | ⬯ $C_{2v}$ |

In Spalte 3—4 ist nur je 1 Koordinatentripel von den 8 bzw. 12 zusammengehörigen Werten angegeben. Für Punktlagen mit einem bzw. zwei Freiheitsgraden sind die Achsen bzw. Ebenen, denen sie angehören, verzeichnet. ⬯ = digonale, △ = trigonale, □ = tetragonale Drehungsachse, ⟨⬯⟩ = tetragonale Drehspiegelachse, S. E. = Spiegelebenen.

[1] Niggli, loc. cit., Haupttabelle I, S. 131.

[2] Bei der vorstehenden Diskussion wurde vorausgesetzt, dass das im gelösten Zustand einwandfrei festgestellte Molekül $C_6H_{12}N_4$ auch im Kristall besteht, und, da sich 12 $C$-, 24 $H$- und 8 $N$-Atome im Elementarkörper befinden, seinem Schwerpunkt eine

Die Molekülschwerpunkte (2-zählige Punktlagen) sind somit eindeutig festgelegt, da sie sich in allen fünf Raumgruppen in den Ecken und der Raummitte des Elementarwürfels befinden.

### b) Berechnung des Strukturfaktors.

Zur Bestimmung der Atomschwerpunktslagen ist es erforderlich, festzustellen, welche von den fünf genannten Raumgruppen tatsächlich vorliegt, indem man für jede Gruppe die ihr eigentümliche Intensitätsverteilung mit Hilfe des Strukturfaktors berechnet und prüft, ob sie mit den gefundenen Intensitätsverhältnissen übereinstimmt.

Die von einer Schar paralleler Netzebenen erzeugte Intensität ($I$) ist proportional dem Quadrat der Amplitude ($A$) multipliziert mit verschiedenen Korrektionsfaktoren ($F$):

$$I_{\langle hkl\rangle} = A^2_{\langle hkl\rangle} \cdot F_{\langle hkl\rangle}. \tag{7}$$

Die Amplitude wird berechnet aus der Gleichung:

$$A_{\langle hkl\rangle} = L \cdot \cos n\,2\pi t + L_1 \cdot \cos n\,2\pi t + \cdots, \tag{8}$$

wo $L$, $L_1$, ... die Belegungen identischer Netzebenen, $n$ die Ordnung der Reflexion, $t$, $t_1$, ... die zugehörigen Parameter, d. h. die Entfernungen der Ebenen vom Koordinatenanfangspunkt sind. Die Belegung $L$ setzt sich zusammen aus der Ordnungszahl der die betreffende Netzebene bildenden Atomart multipliziert mit der Anzahl Atome, die auf einem jeweils gleichen Netzebenenteil liegen.

Die Entfernung zweier paralleler Ebenen ($hkl$), die durch zwei Punkte $P(mnp)$ und $P(m'n'p')$ gehen, ist:

$$E_{(hkl)} - E'_{(hkl)} = (m - m')\,h + (n - n')\,k + (p - p')\,l.$$

Die Entfernung einer Ebene $E_{\langle hkl\rangle}$ vom Koordinatenanfangspunkt ist also:

$$t = m \cdot h + n \cdot k + p \cdot l. \tag{9}$$

Nach dieser Gleichung lassen sich die Entfernungen aller Netzebenen $\langle hkl\rangle$ vom Koordinatenanfangspunkt berechnen, die durch ein

2-zählige Lage zuerkannt. Wollte man ein Molekül $C_{12}H_{24}N_8$ oder $C_3H_6N_2$ annehmen, so müssten die entsprechenden Schwerpunkte eine 1- bzw. 4-zählige Punktlage haben, welche es aber in keiner einzigen der möglichen Raumgruppen $T^3$, $T^5$, $T_h^5$, $T_d^3$, $O^5$, $O_h^9$ gibt. Die auf chemischen Grundlagen beruhende Annahme der Molekülgrösse wird also durch strukturtheoretische Erwägungen bestätigt. Will man überhaupt kein Molekül voraussetzen, also die 2-zähligen Punktlagen vernachlässigen, so müsste noch $T^5$ diskutiert werden, welche aber eine offenbar unmögliche, von den fünf übrigen Raumgruppen völlig abweichende Struktur ergibt, auf die nicht näher eingegangen werden soll, da sich von ihr leicht zeigen lässt, dass sie mit den Intensitätsverhältnissen in Widerspruch steht.

gegebenes Punktsystem gebildet werden. Fällt eine durch die Punkte $(m, n, p)$ gebildete Ebene $\langle hkl \rangle$ mit einer durch die Punkte $(m', n', p')$ bestimmten zusammen, so ist sie im Verhältnis zu einer nur durch eine Punktart gebildeten doppelt belegt. Die Anzahl gleicher $t$-Werte einer Ebenenschar $\langle hkl \rangle$ gibt also gleichzeitig die relative Belastung der im Abstand $t$ vom Nullpunkt gelegenen Ebene $\langle hkl \rangle$ an, vorausgesetzt, dass die Ebene nur mit einer Atomart belegt ist. Die Korrektionsfaktoren sind[1]:

1. Der Polarisationsfaktor

$$\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}.$$

2. Der von Lorentz angegebene Summationsfaktor

$$\frac{1}{H^2 \cdot \cos \frac{\vartheta}{2}} \qquad (H^2 = h^2 + k^2 + l^2).$$

3. Der Häufigkeitsfaktor $Z$, der angibt, in wieviel verschiedenen Lagen eine Netzebene $\langle hkl \rangle$ im Gitter vorkommt.

In Tabelle 10 sind die Häufigkeitsfaktoren für die verschiedenen Gruppen von Netzebenen zusammengestellt.

Tabelle 10.

| $h\,k\,l$ | $Z$ |
|---|---|
| $h \neq k \neq l$ | 24 |
| $h = k \neq l$ | 12 |
| $h = k = l$ | 4 |
| $h = 0$ | 12 |
| $h = k,\ l = 0$ | 6 |
| $h = k = 0$ | 3 |

Vom Debye-Faktor[2], der die Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur berücksichtigt, wurde abgesehen. Denn die Aufnahmen wurden sämtlich bei Zimmertemperatur gemacht und die Gewichte der beiden für messbare Reflexionen in Frage kommenden Atomarten $C$ und $N$ sind nur um zwei voneinander verschieden. Es dürfte also durch diese Vereinfachung der Rechnung im vorliegenden Falle kein wesentlicher Fehler gemacht werden.

[1] Debye und Scherrer, Physik. Zeitschr. **19**, 474 (1918).
[2] P. Debye, Ann. d. Physik **43**, 49 (1914).

Fasst man die anderen Faktoren zusammen, so erhält man den in Gleichung (7) für $F_{\langle hkl\rangle}$ einzusetzenden Ausdruck:

$$F_{\langle hkl\rangle} = \frac{Z \cdot (1 + \cos^2 \vartheta)}{2 \cdot H^2 \cdot \cos \frac{\vartheta}{2}} \cdot \tag{10}$$

Es mögen nun für die folgenden Intensitätsberechnungen die Netzebenen ⟨110⟩, ⟨211⟩, ⟨321⟩, ⟨332⟩, ⟨301⟩ ausgewählt werden, deren Reflexionen erhebliche Intensitätsunterschiede zeigen, wie aus Tabelle 7 ersichtlich ist. ⟨110⟩ ist bei weitem am stärksten, die Intensität der übrigen nimmt in der angegebenen Reihenfolge ab. ⟨301⟩ ist kaum erkennbar. Tabelle 11 gibt die Berechnung des Faktors $F_{\langle hkl\rangle}$ für diese fünf Ebenen an.

Tabelle 11.

| Indizes | $H^2$ | $\frac{\vartheta}{2}$ | $Z$ | $F_{\langle hkl\rangle}$ |
|---|---|---|---|---|
| 110 | 2 | 8° 55′ | 6 | 2·9 |
| 211 | 6 | 15° 30′ | 12 | 1·8 |
| 321 | 14 | 24° 10′ | 24 | 1·36 |
| 332 | 22 | 31° 0′ | 12 | 0·39 |
| 301 | 10 | 20° 15′ | 12 | 1·01 |

### c) Die Lagen der Atomschwerpunkte.

Es werden zunächst die Raumgruppen $T_h^5$, $O^5$, $O_h^9$ erörtert, bei denen die $N$-Atome ohne Freiheitsgrad in allen $^1/_4$-Raumdiagonalpunkten, d. h. in: ($^1/_4$, $^1/_4$, $^1/_4$), ($^3/_4$, $^3/_4$, $^1/_4$), ($^3/_4$, $^1/_4$, $^3/_4$), ($^1/_4$, $^3/_4$, $^3/_4$), ($^3/_4$, $^3/_4$, $^3/_4$), ($^1/_4$, $^1/_4$, $^3/_4$), ($^1/_4$, $^3/_4$, $^1/_4$), ($^3/_4$, $^1/_4$, $^1/_4$) liegen. Das Stickstoffgitter kann in diesem Falle keinen Beitrag zu den Reflexionen 1. Ordnung liefern. Da von Wasserstoffatomen bisher noch nie merkliche Reflexionen beobachtet worden sind, müssen also die Reflexionen 1. Ordnung allein durch das Kohlenstoffgitter erklärt werden können. In $O_5$ und $O_h^9$ gibt es für die $C$-Atome zwei verschiedene Punktlagen. Einmal liegen sie ohne Freiheitsgrad in: ($^1/_2$, $^1/_4$, 0), ($^1/_4$, 0, $^1/_2$), ($^1/_2$, 0, $^1/_4$), ($^1/_4$, $^1/_2$, 0), (0, $^1/_4$, $^1/_2$), (0, $^1/_2$, $^1/_4$), ($^1/_2$, $^3/_4$, 0), ($^3/_4$, 0, $^1/_2$), ($^1/_2$, 0, $^3/_4$), ($^3/_4$, $^1/_2$, 0), (0, $^3/_4$, $^1/_2$), (0, $^1/_2$, $^3/_4$). Dazu kommen, da der Elementarkörper innenzentriert ist, noch die durch Addition von ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$) zu jedem Koordinatentripel entstehenden Punkte, die aber nicht grundsätzlich von den aufgezählten verschieden sind. Die Berechnung der Parameter $t$ der Ebenen ⟨110⟩, ⟨211⟩, ⟨321⟩, ⟨332⟩, ⟨301⟩ dieses Punktsystems zeigt Tabelle 12. Es genügt, die ersten sechs Punktlagen zu berücksichtigen, die anderen geben noch einmal die gleichen Werte, also lediglich eine Verdoppelung sämtlicher Belastungen.

Tabelle 12.

| Punktlage | $t_{\langle 110\rangle}$ | $t_{\langle 211\rangle}$ | $t_{\langle 321\rangle}$ | $t_{\langle 332\rangle}$ | $t_{\langle 301\rangle}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $^1/_2\ ^1/_4\ 0$ | $^3/_4$ | $^1/_4$ | 0 | $^1/_4$ | $^1/_2$ |
| $^1/_4\ 0\ ^1/_2$ | $^1/_4$ | 0 | $^1/_4$ | $^3/_4$ | $^1/_4$ |
| $^1/_2\ 0\ ^1/_4$ | $^1/_2$ | $^1/_4$ | $^3/_4$ | 0 | $^3/_4$ |
| $^1/_4\ ^1/_2\ 0$ | $^3/_4$ | 0 | $^3/_4$ | $^1/_4$ | $^3/_4$ |
| $0\ ^1/_4\ ^1/_2$ | $^1/_4$ | $^3/_4$ | 0 | $^3/_4$ | $^1/_2$ |
| $0\ ^1/_2\ ^1/_4$ | $^1/_2$ | $^3/_4$ | $^1/_4$ | 0 | $^1/_4$ |

Daraus folgen nach Gleichung (7) und (8) nachstehende Amplituden und Intensitäten:

Tabelle 13.

| $h\,k\,l$ | 110 | 211 | 321 | 332 | 301 |
|---|---|---|---|---|---|
| A | $-2$ | $+2$ | $+2$ | $+2$ | $-2$ |
| I | 11·6 | 7·2 | 5·44 | 1·56 | 4·04 |

Ein Vergleich der berechneten Intensitäten mit den bei der Debye-Scherrer-Aufnahme (Tabelle 7) gefundenen zeigt, dass sie durchaus nicht mit diesen übereinstimmen. Beispielsweise ist das Verhältnis $I_{\langle 110\rangle} : I_{\langle 301\rangle}$ bedeutend grösser als 11·0 : 4·04 und $I_{\langle 332\rangle}$ tatsächlich nicht schwächer, sondern viel stärker als $I_{\langle 301\rangle}$. Diese Lage der $C$-Atome ist also für $O^5$ und $O_h^9$ widerlegt.

Wir betrachten jetzt den zweitmöglichen Fall, dass die $C$-Atome einen Freiheitsgrad besitzen. In $T_h^5$ liegen sie auf den digonalen, in $O^5$ und $O_h^9$ auf den tetragonalen Drehungsachsen; das sind in allen drei Gruppen die Achsen:

$$[100]^{00}\quad [100]^{1/2\,1/2}\quad {}^{00}[010]\quad {}^{1/2\,1/2}[010]\quad [001]_{00}\quad [001]_{1/2\,1/2}$$

Sie bilden also die Verlängerung der Kanten des Elementarwürfels bzw. gehen diesen parallel durch die Raummitte. Ein auf ihnen gelegener Punkt hat also zwei Koordinaten, die je gleich 0, bzw. $^1/_2$ sind, und eine veränderliche auf der Achse.

Zu einem Punkt mit den Koordinaten $(m, n, p)$ gehören nun gemäss den vorhandenen Symmetrieelementen in den Klassen $T_h$ und $O$ je 24, in $O_h$ 48 Koordinatentripel, ferner in den raumzentrierten Gruppen noch zu jedem Tripel $(m, n, p)$ ein Wert $(m + ^1/_2,\ n + ^1/_2,\ p + ^1/_2)$. Diese 48 bzw. 96 Tripel verringern sich, wenn $m = O$ und $n = O$ ist, auf 12 nichtidentische Werte:

$(0, 0, p)$, $(0, 0, \overline{p})$, $(0, 0, p + 1/2)$, $(0, 0, \overline{p} + 1/2)$,
$(0, p, 0)$, $(0, \overline{p}, 0)$, $(0, p + 1/2, 0)$, $(0, \overline{p} + 1/2, 0)$,
$(p, 0, 0)$, $(\overline{p}, 0, 0)$, $(p + 1/2, 0, 0)$, $(\overline{p} + 1/2, 0, 0)$.

Bei der Parameterberechnung kann von den letzten sechs Tripeln $(0, 0, p + 1/2)$ usw. abgesehen werden, da ja nur Ebenen mit gerader Indizessumme reflektieren und infolgedessen die aus den letzten sechs Tripeln berechneten Parameterwerte mit den aus den ersten sechs erhaltenen identisch sind. Das Ergebnis der Rechnung, wieder für die gleichen fünf Netzebenen, ist in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14.

| Punktlage | $t_{\langle h\,k\,l\rangle}$ | $t_{\langle 110\rangle}$ | $t_{\langle 211\rangle}$ | $t_{\langle 321\rangle}$ | $t_{\langle 332\rangle}$ | $t_{\langle 301\rangle}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p\,0\,0$ | $h\,p$ | $p$ | $2\,p$ | $3\,p$ | $3\,p$ | $3\,p$ |
| $\overline{p}\,0\,0$ | $-h\,p$ | $-p$ | $-2\,p$ | $-3\,p$ | $-3\,p$ | $-3\,p$ |
| $0\,p\,0$ | $k\,p$ | $p$ | $p$ | $2\,p$ | $3\,p$ | $0$ |
| $0\,\overline{p}\,0$ | $-k\,p$ | $-p$ | $-p$ | $-2\,p$ | $-3\,p$ | $0$ |
| $0\,0\,p$ | $l\,p$ | $0$ | $p$ | $p$ | $2\,p$ | $p$ |
| $0\,0\,\overline{p}$ | $-l\,p$ | $0$ | $-p$ | $-p$ | $-2\,p$ | $-p$ |

Bei der Berechnung der Amplituden werden alle möglichen Werte, die $p$ annehmen kann, eingesetzt in die Gleichung

$$A_{\langle h\,k\,l\rangle} = L \cdot \cos n\,2\pi t + L_1 \cdot \cos n\,2\pi t_1 + \cdots \tag{8}$$

$$\begin{aligned} A_{\langle h\,k\,l\rangle} &= 1 \cdot \cos 2\pi hp + 1 \cdot \cos 2\pi(-hp) + 1 \cdot \cos 2\pi kp \\ &\quad + 1 \cdot \cos 2\pi(-kp) + 1 \cdot \cos 2\pi lp + 1 \cdot \cos 2\pi(-lp) \\ &= 2\cos 2\pi hp + 2 \cdot \cos 2\pi kp + 2 \cdot \cos 2\pi lp. \end{aligned}$$

Die Kohlenstoffatome können nun, wenn der von F. Rinne[1]) angegebene Atombereich 1·56 Å ungefähr richtig ist, keinen geringeren Abstand von der Würfelecke haben, als etwa 1 Å, d. h. $p \geqq 0{\cdot}14$ und andererseits, da auf jeder Würfelkante zwei $C$-Atome liegen: $p \leqq 0{\cdot}39$. Um auf jeden Fall von der Atombereichbestimmung unabhängig zu sein, wurden die Amplituden für alle Werte von $p$ zwischen 0·08 und 0·40 berechnet und zwar immer um 0·02 fortschreitend.

Die Bestimmung der Summanden $L \cdot \cos 2\pi t$ der Gleichung der Amplitude erfolgt am einfachsten auf graphischem Wege. In ein recht-

[1]) Kristallogr. Formenlehre, S. 245, Leipzig 1922.

winkliges Koordinatensystem (Fig. 11) werden die Winkel $n \cdot 2\pi \cdot t$, $n \cdot 2\pi \cdot t_1$, ... eingetragen und auf ihren Schenkeln vom Nullpunkt aus die relativen Grössen der Belastungen $L, L_1, \ldots$ Die Projektion der jeweiligen Schenkellänge auf die Abszisse gibt dann die Grösse der gesuchten Summanden. Führt man die Zeichnung auf Millimeterpapier aus, so ist diese Grösse direkt abzulesen. Zweckmässig beschreibt man um den Nullpunkt Kreise mit $L = 1, L_1 = 2, L_2 = 3$ cm usw. als Radius. Es lassen sich dann aus einer solchen Figur die Summanden der Amplituden sämtlicher Netzebenen in allen Ordnungen für einen bestimmten Wert von $p$ und alle ganzzahligen Vielfachen

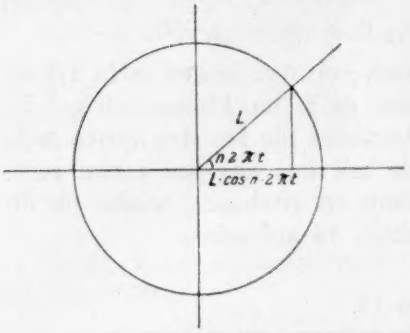



Fig. 11.

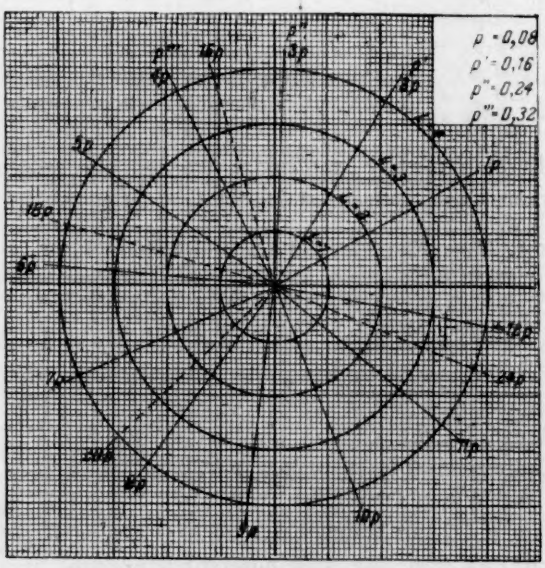



Fig. 12.

desselben mit genügender Genauigkeit ablesen, wie Fig. 12 für $p = 0{\cdot}08$, 0·16, 0·24, 0·32 zeigt. Die so bestimmten Amplituden für die verschiedenen möglichen $p$-Werte sind in Tabelle 15 zusammengestellt, die zugehörigen Intensitäten in Tabelle 16. Es lässt sich kein Wert

für $p$ finden, auch nicht zwischen den angegebenen Grössen, für den die Intensitätsverhältnisse annähernd mit den tatsächlichen übereinstimmen, was besonders deutlich aus der graphischen Darstellung des Intensitätsverlaufes hervorgeht (Fig. 13, S. 210).

Tabelle 15.

| $p$ | $A_{\langle 110\rangle}$ | $A_{\langle 211\rangle}$ | $A_{\langle 321\rangle}$ | $A_{\langle 332\rangle}$ | $A_{\langle 301\rangle}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·08 | 5·53 | 4·60 | 3·0 | 1·38 | 3·93 |
| 0·10 | 5·2 | 3·82 | 1·60 | − 0·61 | 3·0 |
| 0·12 | 4·92 | 3·05 | 0·34 | − 2·40 | 2·22 |
| 0·14 | 4·53 | 2·13 | − 0·63 | − 3·75 | 1·68 |
| 0·16 | 4·1 | 1·25 | − 1·85 | − 4·8 | 1·1 |
| 0·18 | 3·70 | 0·40 | − 2·34 | − 5·16 | 0·95 |
| 0·20 | 3·22 | − 0·39 | − 2·61 | − 4·85 | 1·0 |
| 0·22 | 2·75 | − 1·10 | − 2·52 | − 3·97 | 1·34 |
| 0·24 | 2·26 | − 1·72 | − 2·22 | − 2·70 | 1·75 |
| 0·26 | 1·71 | − 2·21 | − 1·88 | − 1·33 | 2·22 |
| 0·28 | 1·21 | − 2·63 | − 1·20 | 0·30 | 2·65 |
| 0·30 | 0·78 | − 2·85 | − 0·60 | 1·61 | 3·0 |
| 0·32 | 0·31 | − 3·0 | − 0·35 | 2·27 | 2·97 |
| 0·34 | − 0·12 | − 2·98 | 0 | 3·10 | 2·90 |
| 0·36 | − 0·53 | − 2·90 | + 0·10 | 3·13 | 2·5 |
| 0·38 | − 0·90 | − 2·70 | − 0·02 | 2·25 | 1·76 |
| 0·40 | − 1·2 | − 2·60 | − 0·40 | 1·85 | 1·0 |

Tabelle 16.

| $p$ | $I_{\langle 110\rangle}$ | $I_{\langle 211\rangle}$ | $I_{\langle 321\rangle}$ | $I_{\langle 332\rangle}$ | $I_{\langle 301\rangle}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·08 | 89·0 | 38·2 | 12·2 | 0·74 | 15·5 |
| 0·10 | 78·5 | 26·3 | 3·5 | 0·15 | 9·0 |
| 0·12 | 70·0 | 16·8 | 0·15 | 2·25 | 4·94 |
| 0·14 | 59·6 | 8·2 | 0·54 | 5·5 | 2·8 |
| 0·16 | 49·0 | 2·8 | 4·65 | 9·0 | 1·2 |
| 0·18 | 39·6 | 0·29 | 7·5 | 10·4 | 0·91 |
| 0·20 | 30·0 | 0·26 | 9·3 | 9·2 | 1·01 |
| 0·22 | 22·0 | 2·2 | 8·6 | 6·2 | 1·80 |
| 0·24 | 14·8 | 5·35 | 6·7 | 2·84 | 3·12 |
| 0·26 | 9·2 | 8·8 | 4·8 | 0·69 | 4·94 |
| 0·28 | 4·25 | 12·5 | 1·96 | 0·04 | 7·02 |
| 0·30 | 1·76 | 14·7 | 0·49 | 1·01 | 9·0 |
| 0·32 | 0·28 | 16·2 | 0·17 | 2·0 | 8·8 |
| 0·34 | 0·04 | 16·0 | 0·0 | 3·75 | 8·4 |
| 0·36 | 0·82 | 15·1 | 0·014 | 3·81 | 6·25 |
| 0·38 | 2·35 | 13·1 | 0·05 | 1·98 | 3·1 |
| 0·40 | 4·2 | 12·2 | 0·22 | 1·24 | 1·01 |

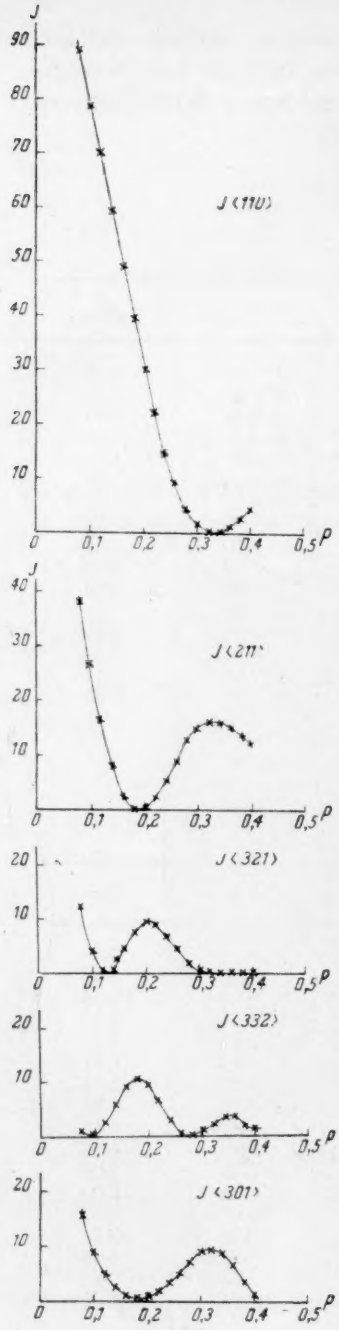


Fig. 13.

Die Stärke der Reflexionen 1. Ordnung kann also nicht durch das Kohlenstoffgitter allein hervorgerufen sein. Die Stickstoffatome müssen vielmehr auch einen Beitrag dazu liefern, können also nicht in den $^1/_4$-Raumdiagonalpunkten liegen. Die Raumgruppen $T_h^5$, $O^5$, $O_h^9$ sind damit ausgeschlossen. Es kommen nur noch $T_3$ und $T_d^3$ in Betracht.

In $T^3$ und $T_d^3$ liegen die $N$-Atome mit einem Freiheitsgrad auf den trigonalen Achsen: $[111]^{00}$ $[\bar{1}\bar{1}1]^{00}$ $[\bar{1}1\bar{1}]^{00}$ $[1\bar{1}\bar{1}]^{00}$, das sind die Achsen in Richtung der Raumdiagonalen. Zu einer Punktlage auf diesen Achsen $(m, m, m)$ gehören die Punkte $(m, \bar{m}, \bar{m})$ $(\bar{m}, m, \bar{m})$ $(\bar{m}, \bar{m}, m)$ $(m + {}^1/_2, m + {}^1/_2, m + {}^1/_2)$ $(m + {}^1/_2, \bar{m} + {}^1/_2, \bar{m} + {}^1/_2)$ $(\bar{m} + {}^1/_2, m + {}^1/_2, \bar{m} + {}^1/_2)$ $(\bar{m} + {}^1/_2, \bar{m} + {}^1/_2, m + {}^1/_2)$. Hiervon können für die Intensitätsberechnungen die letzten 4 Tripel fortgelassen werden aus demselben Grunde wie bei den $C$-Atomen. Die berechneten Parameter sind in Tabelle 17, die Amplituden für alle möglichen $m$-Werte in Tabelle 18 aufgestellt und zwar für $0{\cdot}06 \leqq m \leqq 0{\cdot}44$. Bei 0·25 erreichen die Amplituden aller Ebenen den Wert 0 und durchlaufen von da an bis 0·44 in umgekehrter Reihenfolge wieder dieselben Werte wie 0·06 bis 0·25.

Die Bestimmung der Amplituden erfolgt wieder auf graphischem Wege mit Hilfe der gleichen Figuren, die für die Bestimmung der Amplituden der $C$-Ebenen verwendet wurden.

Die Intensität, welche durch das Zusammenwirken von Kohlenstoff- und Stickstoffgitter entsteht, wird berechnet aus der Gleichung

$$I_{\langle hkl\rangle} = (A^N_{\langle hkl\rangle} + A^C_{\langle hkl\rangle})^2 \cdot F_{\langle hkl\rangle}{}^{1}) \qquad (11)$$

[1]) $A^N_{\langle hkl\rangle}$, $A^C_{\langle hkl\rangle}$ = Amplituden des vom $N$-, bzw. $C$-Gitter der $\langle hkl\rangle$-Ebenen abgebeugten Strahles.

Tabelle 17.

| Punktlage | $A_{(hkl)}$ | $A_{(110)}$ | $A_{211}$ | $A_{321}$ | $A_{332}$ | $A_{301}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m\,m\,m$ | $m\cdot(h+k+l)$ | $2\,m$ | $4\,m$ | $6\,m$ | $8\,m$ | $4\,m$ |
| $m\,\bar{m}\,\bar{m}$ | $m\cdot(h-k-l)$ | 0 | 0 | 0 | $-2\,m$ | $2\,m$ |
| $\bar{m}\,m\,\bar{m}$ | $m\cdot(-h+k-l)$ | 0 | $-2\,m$ | $-2\,m$ | $-2\,m$ | $-4\,m$ |
| $\bar{m}\,\bar{m}\,m$ | $m\cdot(-h-k+l)$ | $-2\,m$ | $-2\,m$ | $-4\,m$ | $-4\,m$ | $-2\,m$ |

Tabelle 18.

| $m$ | $A_{\langle 110\rangle}$ | $A_{\langle 211\rangle}$ | $A_{\langle 321\rangle}$ | $A_{\langle 332\rangle}$ | $A_{\langle 301\rangle}$ | $m$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·00 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 0·50 |
| 0·06 | 3·45 | 2.55 | 1·12 | 0·62 | 1·52 | 0·44 |
| 0·08 | 3·07 | 1·65 | 0·1 | 0 | 0.20 | 0·42 |
| 0·10 | 2·63 | 0·81 | −0·3 | 0·14 | −1·0 | 0·40 |
| 0·12 | 2·12 | 0·15 | −0·1 | 0·11 | −1·85 | 0·38 |
| 0.14 | 1·60 | −0·34 | 0·40 | −0·60 | −2·25 | 0·36 |
| 0·16 | 1·15 | −0·52 | 0·90 | −1·64 | −2·11 | 0·34 |
| 0·18 | 0·70 | −0·48 | 1·07 | −2·45 | −1·67 | 0·32 |
| 0·20 | 0·36 | −0·32 | 0·81 | −2·12 | −1·0 | 0·30 |
| 0·22 | 0·13 | −0·13 | 0·39 | −1·10 | −0·38 | 0·28 |
| 0·24 | 0·03 | −0·02 | 0·02 | −0·01 | −0·14 | 0·26 |
| 0·25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0·25 |

wobei jetzt auch die Ordnungszahlen von Stickstoff und Kohlenstoff berücksichtigt werden müssen. Sie stehen im Verhältnis $N:C=7:6$. Es wird also die Amplitude des Stickstoffgitters mit 1·165 multipliziert. Um die Auffindung der Parameterwerte zu erleichtern, welche die tatsächliche Intensitätsverteilung bewirken, wurde die Gleichung (11) umgeformt in:

$$I_{\langle hkl\rangle}=\left\{A^{N}_{\langle hkl\rangle}\cdot\frac{N}{C}\cdot\sqrt{F_{\langle hkl\rangle}}+A^{C}_{\langle hkl\rangle}\cdot\sqrt{F_{\langle hkl\rangle}}\right\}^{2}.$$

Die für alle möglichen Parameterwerte und die Netzebenen ⟨110⟩, ⟨211⟩, ⟨321⟩, ⟨332⟩, ⟨301⟩, deren Amplituden und Korrektionsfaktoren bereits angegeben wurden (Tabellen 11, 15, 18), berechneten Grössen von $A^{N}_{\langle hkl\rangle}\cdot\frac{N}{C}\cdot\sqrt{F_{\langle hkl\rangle}}$ und $A^{C}_{\langle hkl\rangle}\cdot\sqrt{F_{\langle hkl\rangle}}$ sind in Tabelle 19a und b verzeichnet. Um die Sicherheit der Bestimmung zu erhöhen, wurde noch ⟨222⟩, die ungefähr ebenso stark wie ⟨211⟩ auftritt, hinzugenommen. Man addiert nun Reihe 1 der Tabelle 19a zu jeder Reihe von b, dann Reihe 2 ebenso usf. und erhält durch Quadrieren dieser Summe die zugehörigen Intensitäten. Die wahre Grösse der Intensitätsverhältnisse der 6 Ebenen kann man etwa folgendermassen schätzen:

$$110\gg 211\sim 222>321>332\gg 301\,^{1}).$$

[1]) $\gg$ = viel stärker.

Tabelle 19a.

| $m$ | 110 | 211 | 222 | 321 | 332 | 301 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·06 | 6·85 | 3·98 | 0·97 | 1·52 | 0·45 | 1·78 |
| 0·08 | 6·08 | 2·58 | 0·37 | 0·14 | 0 | 0·23 |
| 0·10 | 5·22 | 1·26 | 0·06 | − 0·41 | 0·10 | − 1·17 |
| 0·12 | 4·70 | 0·23 | 0 | − 0·14 | 0·08 | − 2·16 |
| 0·13 | 3·78 | − 0·15 | 0 | 0·19 | − 0·07 | − 2·44 |
| 0·14 | 3·18 | − 0·56 | − 0·03 | 0·54 | − 0·43 | − 2·64 |
| 0·16 | 2·28 | − 0·83 | − 0·18 | 1·22 | − 1·19 | − 2·47 |
| 0·18 | 1·39 | − 0·75 | − 0·61 | 1·46 | − 1·77 | − 1·95 |
| 0·20 | 0·71 | − 0·47 | − 1·26 | 1·10 | − 1·54 | − 1·17 |
| 0·22 | 0·26 | − 0·23 | − 2·01 | 0·53 | − 0·81 | − 0·45 |
| 0·24 | 0·06 | − 0·03 | − 2·36 | 0·03 | − 0·007 | − 0·16 |
| 0·25 | 0 | 0 | − 2·44 | 0 | 0 | 0 |

Tabelle 19b.

| $p$ | 110 | 211 | 222 | 321 | 332 | 301 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·08 | 9·4 | 6·17 | 1·64 | 3·50 | 0·86 | 3·94 |
| 0·10 | 8·85 | 5·12 | 0·96 | 1·86 | − 0·38 | 3·0 |
| 0·12 | 8·37 | 4·09 | 0·31 | 0·39 | − 1·50 | 2·22 |
| 0·14 | 7·71 | 2·86 | − 0·62 | − 0·74 | − 2·34 | 1·68 |
| 0·16 | 6·97 | 1·68 | − 1·33 | − 2·16 | − 3·00 | 1·1 |
| 0·18 | 6·30 | 0·54 | − 2·05 | − 2·73 | − 3·22 | 0·95 |
| 0·20 | 5·48 | − 0·52 | − 2·55 | − 3·05 | − 3·03 | 1·0 |
| 0·22 | 4·68 | − 1·47 | − 2·92 | − 2·94 | − 2·48 | 1·34 |
| 0·24 | 3·84 | − 2·31 | − 3·10 | − 2·59 | − 1·68 | 1·75 |
| 0·26 | 3·03 | − 2·96 | − 3·10 | − 2·19 | − 0·83 | 2·22 |
| 0·28 | 2·05 | − 3·53 | − 2·92 | − 1·40 | 0·19 | 2·65 |
| 0·30 | 1·32 | − 3·82 | − 2·55 | − 0·70 | 1·0 | 3·0 |
| 0·32 | 0·53 | − 4·03 | − 2·05 | − 0·41 | 1·42 | 2·97 |
| 0·34 | − 0·2 | − 4·00 | − 1·33 | 0 | 1·94 | 2·90 |
| 0·36 | − 0·90 | − 3·89 | − 0·62 | + 0·11 | 1·97 | 2·5 |
| 0·38 | − 1·53 | − 3·62 | 0·31 | − 0·02 | 1·40 | 1·76 |
| 0·40 | − 2·05 | − 3·48 | 0·96 | − 0·47 | 1·15 | 1·0 |

Die Aufsuchung der richtigen Parameterwerte geschah folgendermassen: Zuerst wurde ermittelt, welche $m$ und $p$ für ⟨222⟩ eine Intensität ergeben, die ungefähr gleich ⟨211⟩ ist, und findet diese Bedingung erfüllt für $m \sim 0{\cdot}12$ bis 0·24 und $p \sim 0{\cdot}26$ bis 0·34. Da ⟨301⟩ äusserst schwach ist, muss $m$ zwischen 0·12 und 0·18 liegen. Der Forderung, dass ⟨110⟩ bedeutend stärker als ⟨211⟩ ist, genügen nur Werte von $m = 0{\cdot}12$ bis 0·14 und $p \sim 0{\cdot}26$. Bei $m = 0{\cdot}14$ wird ⟨332⟩ zu gross gegen ⟨321⟩, bei $m = 0{\cdot}12$ zu klein. Dagegen ergab $m = 0{\cdot}13$ befriedigende Grössen. Die für $m = 0{\cdot}13$ und $p = 0{\cdot}26$ berechneten Intensitäten sind:

$$I_{\langle 110\rangle} : I_{\langle 211\rangle} : I_{\langle 222\rangle} : I_{\langle 321\rangle} : I_{\langle 332\rangle} : I_{\langle 301\rangle}$$
$$= 46{\cdot}5 : 9{\cdot}7 : 9{\cdot}5 : 4 : 0{\cdot}81 : 0{\cdot}05.$$

Diese Zahlen stimmen mit der geschätzten Intensitätsverteilung gut überein. Zur Kontrolle wurden für die gleichen Parameter noch die Intensitäten der höheren Ordnungen von ⟨100⟩, ⟨110⟩ und ⟨111⟩ berechnet mit dem folgenden Ergebnis:

$$I_{\langle 220\rangle} : I_{\langle 330\rangle} : I_{\langle 440\rangle} : I_{\langle 550\rangle} : I_{\langle 200\rangle} : I_{\langle 400\rangle} : I_{\langle 600\rangle} : I_{\langle 444\rangle}$$
$$= 2{\cdot}36 : 0{\cdot}67 : 0{\cdot}92 : 0{\cdot}17 : 3{\cdot}45 : 0{\cdot}03 : 0{\cdot}48 : 0{\cdot}09,$$

das ebenfalls den gefundenen Intensitäten

$$220 > 330 < 440 > 550 \ll 200 \gg 400 < 600 > 444$$

annähernd entspricht; ⟨400⟩ und ⟨444⟩ sind im Diagramm nicht sichtbar.

Die Parameter der *N*- und *C*-Atome sind somit zu $m = 0{\cdot}13$ und $p = 0{\cdot}26$ innerhalb der durch die grobe Intensitätsschätzung bedingten Fehlergrenzen, welche jedoch $\pm 0{\cdot}01$ nicht überschreiten dürften, bestimmt. In $T_d^3$ gibt es allerdings noch eine zweite Lage für die *C*-Atome und zwar die schon bei $O^5$ und $O_h^9$ erörterte in ($^1/_2$, $^1/_4$, 0) usw., deren Unmöglichkeit man sofort sieht, wenn man aus den in Tabelle 13 für diesen Fall angegebenen Amplituden die $A^C_{\langle hkl\rangle} \cdot \sqrt{F_{\langle hkl\rangle}}$-Werte berechnet und versucht, durch Kombination mit den Werten der Tabelle 19a eine der wahren Intensitätsverteilung gleichkommende zu errechnen. $A^C_{\langle hkl\rangle} \cdot \sqrt{F_{\langle hkl\rangle}}$ ergab sich:

| für | 110 | 211 | 321 | 332 | 301 |
|---|---|---|---|---|---|
| zu | − 3·4 | + 2·68 | + 2·34 | + 1·25 | − 2·02 |

Schon die Grössen von 110 und 211 genügen zur Widerlegung, da in keinem Falle $I_{\langle 110\rangle}$ viel grösser werden kann als $I_{\langle 211\rangle}$.

Endlich wurde auch noch die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass unter Umständen die aus dem Diagramm entnommene Raumzentrierung des Elementarkörpers nicht völlig der Wirklichkeit entspricht. Es können z. B. bei annähernder Raumzentrierung die Reflexionen 1. Ordnung aller Netzebenen $h + k + l =$ ungerade nicht völlig ausgelöscht, aber doch so geschwächt sein, dass sie bei der gewöhnlichen Belichtungszeit nicht sichtbar werden. Es wurden daher auch alle nicht raumzentrierten Gruppen in der gleichen Weise diskutiert, wie oben für die raumzentrierten gezeigt wurde und gefunden, dass von ihnen nur $T_d^4$ allen Forderungen hinsichtlich der Zähligkeit der Punktlagen, der Röntgenperiodenverhältnisse und der Intensitätsverteilung genügt. $T_d^4$ ergibt für die *N*- und *C*-Atome genau dieselben Lagen wie $T^3$ und $T_d^3$. Die Bestimmung der Parameter, durch welche die Atomschwerpunkte festgelegt sind, ist somit völlig eindeutig. $T^3$ und $T_d^4$ stimmen auch hinsichtlich der Zähligkeit der mit *N*- und *C*-Atomen

besetzten Achsen völlig überein, so dass ein Unterschied zwischen ihnen nur in einer verschiedenen Lage der *H*-Atome bestehen kann, die in beiden Raumgruppen 3 Freiheitsgrade haben, in $T_d^4$ aber wahrscheinlich ein nichtraumzentriertes Gitter bilden. $T_d^3$ weicht von $T^3$ und $T_d^4$ dadurch ab, dass die *H*-Atome nur 1 bzw. 2 Freiheitsgrade besitzen, die mit *C*-Atomen besetzten Achsen nicht digonale, sondern tetragonale Drehspiegelachsen und die ⟨110⟩-Ebenen Spiegelebenen sind (vgl. Tabelle 9). Diese Unterschiede sind röntgenographisch nicht erkennbar. Eine sichere Entscheidung zwischen $T^3$, $T_d^3$ und $T_d^4$ ist also unmöglich. Indessen sprechen strukturchemische Gründe für die höchstsymmetrische Gruppe $T_d^3$, worauf im 6. Abschnitt noch eingegangen werden soll.

### 5. Der Bau des Moleküls.

Aus den in Tabelle 17 aufgezählten, zusammengehörigen allgemeinen Koordinatentripeln $(m, m, m)$ $(m, \bar{m}, \bar{m})$ $(\bar{m}, m, \bar{m})$ $(\bar{m}, \bar{m}, m)$ der *N*-Atome folgt, dass diese zu je vier in den Ecken eines dem Koordinatenanfangspunkt (Ecke, bzw. Raummitte des Elementarwürfels) umschriebenen regulären Tetraeders liegen, während die *C*-Atome gemäss den Tripeln $(O, O, p)$ $(O, O, \bar{p})$ $(p, O, O)$ $(\bar{p}, O, O)$ $(O, p, O)$ $(O, \bar{p}, O)$ (Tabelle 14) als die Ecken eines demselben umschriebenen regulären Oktaeders betrachtet werden können. Die trigonalen Achsen, auf denen die *N*-Atome sich befinden (Tabelle 9), gehen dann mitten durch die Flächen eines solchen gedachten Oktaeders. Da nun der Parameter der *C*-Atome $p = 0{\cdot}26$, der der *N*-Atome $m = 0{\cdot}13 = {}^1/_2\, p$ ist, so ergibt sich, dass die *N*-Atome genau in den Mitten von 4 Oktaederflächen liegen, d. h. je ein *N* liegt mitten zwischen 3 in einer Ebene gelegenen *C*-Atomen (Fig. 14). Ein solches Kohlenstoff-„Oktaeder", dem ein Stickstoff-„Tetraeder" einbeschrieben ist, befindet sich je in den Ecken und der Raummitte des Elementarkörpers (Fig. 17).

Rechnet man die auf die Elementarwürfelkante als Einheit bezogenen Parameterwerte in absolute Masse um, so findet man folgende Abstände: Die *C*-Atome sind vom Koordinatenanfangspunkt 1·83 Å., vom nächsten *C*-Atom 2·58 Å. und vom nächsten *N*-Atom 1·48 Å., die *N*-Atome vom Koordinatenanfangspunkt 1·58 Å. entfernt. Die Entfernung $C{-}N = 1{\cdot}48$ Å. stimmt sehr gut mit dem Wert überein, den man erhält, wenn man die zuerst von W. L. Bragg[1]) aufgestellten und von F. Rinne[2]) korrigierten Grössen der Atombereiche

[1]) Phil. Mag. (VI) **40**, 169 (1920); Nature **106**, 725 (1921).

[2]) Zeitsch. f. phys. Chemie **100**, 408 (1922).

als richtig voraussetzt und annimmt, dass sich die benachbarten *C*- und *N*-Atome berühren. Der Atombereich des Kohlenstoffes wird von F. Rinne mit 1·56 Å., der des Stickstoffes mit 1·30 Å. angegeben, das

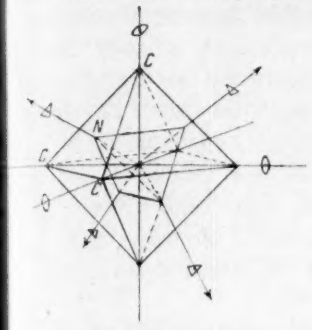



Fig. 14.

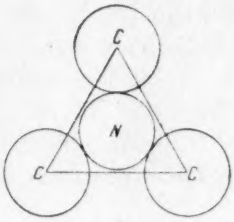



Fig. 15.

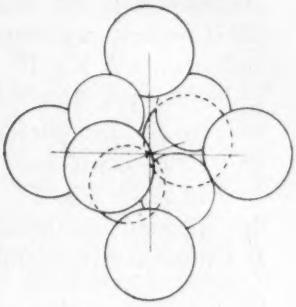


Fig. 16.

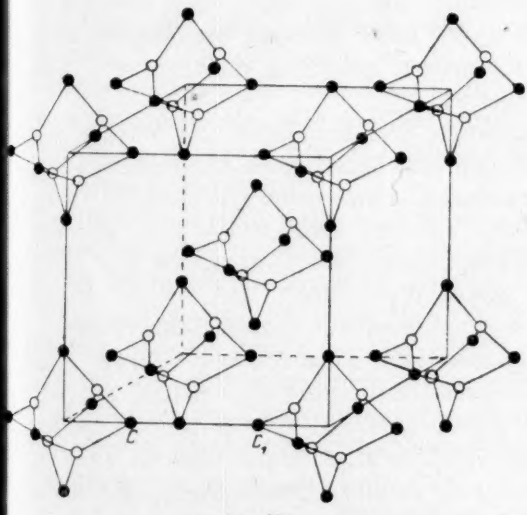



Fig. 17.

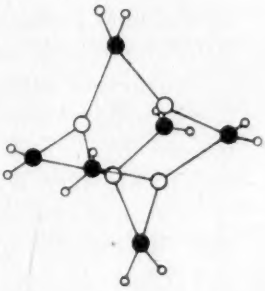
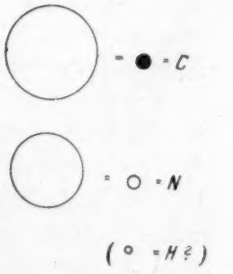


Fig. 18.




ergibt bei dichter Kugelpackung eine Entfernung der Atomschwerpunkte von 1·43 Å. Die Differenz zwischen diesem und dem gefundenen Wert ist nur 0·05 Å.

Da nun einerseits die vorliegende Intensitätsmessung ungenau ist und andererseits auch die Atombereiche wahrscheinlich in gewissen

Grenzen veränderlich sind, kann man annehmen, dass jedes Stickstoffatom in „dichter Kugelpackung" zwischen den drei ihm benachbarten Kohlenstoffatomen liegt (Fig. 15). Daraus folgt, dass je 4 *N*- und 6 *C*-Atome, die ja das in Lösung festgestellte Molekül zusammen mit den 12 *H*-Atomen aufbauen, sich im Kristall räumlich in grösster Nähe befinden, wie Fig. 16 zeigt, in der die Atombereiche als Kugeln angedeutet sind. Das Molekül $C_6H_{12}N_4$ ist also auch im festen Zustande erkennbar. Die kürzeste Entfernung zweier Atome benachbarter Moleküle, abgesehen von den *H*-Atomen, nämlich die zweier *C*-Atome (*C* und $C_1$ in Fig. 17) beträgt 3·36 Å., ist also bedeutend grösser als der Abstand benachbarter *C*-Atome innerhalb eines Moleküls, 2·58 Å. Das Hexamethylentetramin bildet demnach ein deutliches Molekelgitter.

### 6. Die Strukturformel des Hexamethylentetramins.

Da die *N*- und *C*-Atome, wie gelegentlich der Raumgruppenbestimmung bewiesen, sich je in strukturell gleichwertigen Lagen hinsichtlich der Symmetrieelemente des Gitters befinden und bei Strukturbestimmungen stets die Annahme gemacht wird, dass strukturell gleichwertige Atome oder Moleküle auch chemisch gleichwertig sind, müssen die *N*- und *C*-Atome chemisch gleichartig gebunden sein, was nur in folgender Weise möglich ist.

Jedes Stickstoffatom ist durch drei Bindungen, die Winkel von 120° miteinander bilden, mit den drei umgebenden Kohlenstoffatomen verbunden. Je zwei Valenzen eines *C*-Atomes sind also durch *N*-Atome besetzt. Die Richtungen dieser Valenzen schliessen Winkel von 72° miteinander ein. Die Tetraedersymmetrie des *C*-Atoms ist also nicht erhalten, denn sonst wäre dieser Winkel 108°. Da die 6 *C*-Atome untereinander gleichwertig sind, müssen die beiden freien Valenzen jedes Atoms von zwei Wasserstoffatomen gebunden sein. Nimmt man die Tetraedersymmetrie des Kohlenstoffs insofern als erhalten an, dass die von zwei Valenzrichtungen gebildete Ebene auf der von den beiden anderen bestimmten senkrecht steht, so folgt daraus, dass die zwei zu einem *C*-Atom gehörigen *H*-Atome in einer Ebene liegen, die senkrecht zu der durch *C* und die beiden *N*-Atome gelegten ist. Diese sehr plausible Annahme macht es wahrscheinlich, dass nicht $T^3$ oder $T_d^1$, sondern $T_d^3$ die vorliegende Raumgruppe ist. Denn in $T^3$ und $T_d^1$ haben die 24zähligen Lagen drei Freiheitsgrade, in $T_d^3$ dagegen liegen sie mit einem Freiheitsgrad auf den tetragonalen Drehspiegelachsen:

$$[100]_{1/2\,0}\quad [100]_{0\,1/2}\quad {}_{0\,1/2}[010]\quad {}_{1/2\,0}[010]\quad [001]_{1/2\,0}\quad [001]_{0\,1/2},$$

also auf Achsen, die den Kanten parallel durch die Mitte der Würfelflächen gehen; diese Lage ist sehr unwahrscheinlich, die *H*-Atome würden mitten zwischen zwei Molekülen liegen. Die zweite vorkommende 24-zählige Punktlage befindet sich auf den Spiegelebenen:

$$(110)_0 \quad (1\bar{1}0)_0 \quad (011)_0 \quad (01\bar{1})_0 \quad (101)_0 \quad (10\bar{1})_0$$

und entspricht ganz der aus der oben gemachten Annahme folgenden Forderung. Da nämlich je 2 *N*-Atome mit dem zugehörigen Kohlenstoffatom in einer ⟨110⟩-Ebene liegen, die hinsichtlich der Atomlagen eine Spiegelebene ist, würden sich dann die beiden mit dem gleichen *C*-Atom verbundenen *H*-Atome auf der zu ⟨110⟩ senkrechten ⟨1$\bar{1}$0⟩-Ebene befinden. Infolgedessen ist auch die Eigensymmetrie der Moleküle bei $T_d^3$ höher als bei $T^3$ und $T_d^4$. In $T^3$ und $T_d^4$ ist die Eigensymmetrie *T* (vgl. Tabelle 9), d. h. Symmetrieelemente des Moleküls sind vier polare trigonale Drehungsachsen (mit je 1 *N*-Atom besetzt) und drei digonale Achsen (mit je 2 *C*-Atomen besetzt). In $T_d^3$ hingegen liegt die Eigensymmetrie $T_d$ vor, d. h. trigonale Achsen wie *T*, statt der digonalen Drehungsachsen drei tetragonale Drehspiegelachsen und ferner sechs Spiegelebenen, je 2 *N*- und 2 *H*-Atome enthaltend. Es spricht also eine gewisse Wahrscheinlichkeit für $T_d^3$. Ein exakter Beweis hierfür kann infolge der geringen Reflexionsfähigkeit der *H*-Atome ebensowenig durchgeführt werden, wie eine Bestimmung der Parameter der *H*-Atome. Fig. 18 zeigt schematisch den Bau des Moleküls unter Andeutung der chemischen Bindungen.

Man sieht ohne weiteres, dass diese Figur lediglich eine räumliche Darstellung der vorn angegebenen Strukturformel (IV) ist. In beiden sind sechs Methylengruppen durch 4 *N*-Atome miteinander verbunden und zwar so, dass innerhalb des Moleküls Trimethylen-triamin-Ringe entstehen, was bei keiner der drei anderen Strukturformeln der Fall ist. Die röntgenographische Untersuchung bestätigt also die Strukturformel von Duden und Scharff, die von ihnen im Jahre 1895 angegeben und schon damals räumlich aufgefasst wurde[1]), für den kristallisierten Zustand.

## Zusammenfassung.

1. Die nach makroskopischen Beobachtungen für das Hexamethylentetramin angegebene hexakisoktaedrische Klasse $O_h$ wurde widerlegt, hingegen festgestellt, dass wahrscheinlich die hexakistetraedrische Klasse $T_d$, vielleicht auch die tetraedrisch-pentagondodekaedrische Klasse *T* vorliegt.

[1]) Duden, Scharff, loc. cit.

2. Der würfelförmige Elementarkörper hat eine Kantenlänge von 7·02 Å, ist innenzentriert und enthält zwei Moleküle $C_6H_{12}N_4$. Jedes $N$-Atom befindet sich zwischen drei ihm benachbarten $C$-Atomen in dichter Kugelpackung. Die kürzesten Entfernungen je zweier benachbarter Atome im Molekül sind annähernd

$$N - C = 1{\cdot}48 \text{ Å}, \quad C - C = 2{\cdot}58 \text{ Å}.$$

Das Gitter ist ein Molekelgitter.

3. Diese auf rein röntgenographischem Wege gefundene Struktur des Hexamethylentetramins bestätigt die von Duden und Scharff aus chemischen Gründen angegebene Strukturformel, nach welcher das Molekül aus Trimethylentriaminringen zusammengesetzt ist.

4. Die röntgenographische Untersuchung konnte also im vorliegenden Falle zur Entscheidung einer struktur-chemischen Frage, deren eindeutige Lösung auf chemischem Wege bisher nicht möglich war, benutzt werden.

---

Herrn Dr. K. Weissenberg sind wir für seine liebenswürdige Unterstützung bei der Durchführung der geometrischen Überlegungen zu vielem Dank verpflichtet. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir vielmals für die Überlassung eines Transformators mit Gleichrichter.

Anmerkung bei der Korrektur: Bezüglich der historischen Entwicklung der verwendeten Drehkristallmethode, welche auf S. 183 bis 184 nur unvollständig wiedergegeben werden konnte, sei auf eine demnächst in der Zeitschrift für Physik erscheinende Veröffentlichung von M. Polanyi, E. Schiebold und K. Weissenberg verwiesen.

# Über die Beweglichkeit einwertiger Ionen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

Von

**P. Walden und Herm. Ulich.**

(Eingegangen am 28. 8. 23.)

## 1. Experimenteller Befund.

In unserer vorausgehenden Mitteilung[1]) waren unsere Versuchsergebnisse zusammengestellt und die Beweglichkeiten von einigen einwertigen Ionen bei 0°, 18° und 100° berechnet worden. Wir hatten damals die Grenzleitfähigkeiten auf Grund der Theorie von P. Hertz unter Zuhilfenahme der von R. Lorenz entwickelten Methoden ermittelt. Die kürzlich erschienenen Arbeiten von Debye und Hückel[2]) legten es nahe, die extrapolierten Werte unter Anwendung des schon von Kohlrausch benutzten Quadratwurzelgesetzes nachzuprüfen. Es ergab sich eine sehr weitgehende Übereinstimmung. Es sind in Tabelle 1 die ermittelten Ionenbeweglichkeiten zusammengestellt, und zwar unter *a* die bereits früher veröffentlichten Werte, denen die nach P. Hertz-Lorenz gefundenen Grenzleitfähigkeiten zugrunde liegen, und unter *b* die neuen Werte, die auf geradliniger Extrapolation im $\Lambda - C^{1/2}$-Koordinatensystem beruhen.

Nennenswerte Abweichungen treten, wie die Tabelle 1 zeigt, fast nur bei 100° auf. Hier liegt die Ursache aber nicht so sehr in auseinandergehenden $\Lambda_\infty$-Werten, sondern hauptsächlich in der gegen kleine Zahlenänderungen beim Standardsalz Kaliumpikrat sehr empfindlichen Methode, die zur Ableitung der Ionenbeweglichkeiten aus

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 49 (1923).

[2]) Physik. Zeitschr. **24**, 185, 305 (1923). Auf die bedeutsamen Resultate der zweiten soeben erschienenen Arbeit konnte hier noch nicht näher eingegangen werden.

den Grenzleitfähigkeiten diente [1]). Man sieht, dass die meisten Kationenwerte etwas verringert, die meisten Anionenwerte fast um dieselben Beträge erhöht sind.

Tabelle 1.

| Ion | 0° | | 18° | | 100° | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *a* | *b* | *a* | *b* | *a* | *b* |
| $Li^+$ | 19·3 | $19·2_5$ | 32·9 | 32·6 | 121·5 | 122 |
| $Na^+$ | 26·1 | 26·1 | 43·2 | $43·2_5$ | 152·0 | 151 |
| $K^+$ | 40·6 | $40·6_5$ | 64·4 | 64·4 | 198·0 | $196·_5$ |
| $Cs^+$ | 44·4 | 44·6 | 69·0 | 68·6 | 203·0 | $200·_5$ |
| $(C_2H_5)_4N^+$ | 16·3 | $16·0_5$ | 28·0 | $27·7_5$ | 103.0 | 103 |
| $Cl^-$ | 41·2 | $41·2_5$ | 65·4 | 65·5 | 208·0 | 210 |
| $NO_3^-$ | 40·0 | 39·9 | 61·8 | $62·0_5$ | 186·5 | 189 |
| $ClO_4^-$ | 37·1 | $36·7_5$ | 58·4 | $58·3_5$ | 176·0 | $180·_5$ |
| $(C_6H_2)(NO_2)_3O^-$ | 14·9 | $14·9_5$ | 25·2 | $25·3_5$ | 93·0 | $93·_5$ |
| $ClO_3^-$ | — | — | 55·0 | $55·1_5$ | — | — |
| $BrO_3^-$ | — | — | 48·2 | 48·2 | — | — |
| $JO_3^-$ | — | — | 33·8 | $33·9_5$ | — | — |

Nimmt man auf Grund der Arbeit von Debye und Hückel an, dass das Quadratwurzelgesetz als Grenzgesetz gesichert ist, so scheint uns durch die obige Tabelle und durch unsere früheren Erfahrungen dargetan zu sein, dass die Hertz-Formel eine gute Annäherungsformel ist. Bei der Anwendung übrigens liefert die von R. Lorenz vorgeschlagene und auch von uns benutzte graphische Methode oft eindeutigere Werte als die graphische Extrapolation im $C^{1/2}$-Koordinatensystem, und sollte besonders dort, wo die experimentellen Daten nicht sehr dicht liegen, vorgezogen werden.

Es sollen nun im folgenden die Gesetzmässigkeiten untersucht werden, die die Ionenbeweglichkeiten verknüpfen. Am meisten interessiert hier die Frage, inwieweit das Gesetz von Stokes befolgt wird. Dieses ist zuerst von Einstein auf Körper von molekularen Dimensionen angewendet worden. Quantitative Bestätigung fand es ferner namentlich durch die Arbeiten P. Waldens [2]), der für den gleichen Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln mit genügender Exaktheit das Produkt $\Lambda_\infty \cdot \eta$ konstant fand ($\eta$ = Viskosität des Mediums), und durch die Untersuchungen von R. Lorenz [3]), der unter der Annahme der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes Ionenradien

[1]) Loc. cit., S. 88 ff.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 207 (1906).

[3]) Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922.

berechnete, die in zahlreichen Fällen in die erwarteten Grenzen fielen. Um das Gesetz an unserem experimentellen Material zu prüfen, seien in Tabelle 2 die Quotienten der Ionenbeweglichkeiten bei 100° und 18°, bzw. 18° und 0° zusammengestellt (mit $Q_{18}^{100}$ und $Q_0^{18}$ bezeichnet); daneben die Faktoren $F_{18}^{100}$ und $F_0^{18}$, mit denen die Quotienten $Q$ zu multiplizieren sind, um auf die entsprechenden Quotienten der Fluiditäten zu kommen. Die Definitionsgleichung dieser Grössen lautet also:

$$Q_2^1 \cdot F_2^1 = \frac{u_1}{u_2} \cdot F_2^1 = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \qquad (1)$$

($u$ = Ionenbeweglichkeit, $\varphi$ = Fluidität).

Als Quotienten der Fluidität des Wassers wurden angenommen:

$$\frac{\varphi_{100}}{\varphi_{18}} = 3{\cdot}69 \quad \text{und} \quad \frac{\varphi_{18}}{\varphi_0} = 1{\cdot}695.$$

Hier und auch weiterhin — soweit nichts anderes bemerkt wird — sind der Rechnung die zuerst ermittelten Ionenbeweglichkeiten (Tabelle 1 unter *a*) zugrunde gelegt.

Tabelle 2.

| Ion | $Q_{18}^{100}$ | $Q_0^{18}$ | $F_{18}^{100}$ | $F_0^{18}$ |
|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 3·70 | 1·70 | 0·997 | $0{\cdot}99_7$ |
| $Na^+$ | 3·52 | 1·65 | 1·049 | $1{\cdot}02_7$ |
| $K^+$ | 3·08 | 1·58 | 1·198 | $1{\cdot}07_2$ |
| $Cs^+$ | 2·94 | 1·55 | 1·254 | $1{\cdot}09_2$ |
| $(C_2H_5)_4N^+$ | 3·68 | 1·72 | 1·002 | $0{\cdot}98_6$ |
| $Cl^-$ | 3·18 | 1·59 | 1·160 | $1{\cdot}06_5$ |
| $NO_3^-$ | 3·02 | 1·54 | 1·221 | $1{\cdot}10_0$ |
| $ClO_4^-$ | 3·02 | 1·57 | 1·221 | $1{\cdot}07_9$ |
| $(C_6H_2)(NO_2)_3O^-$ | 3·69 | 1·69 | 1·000 | $1{\cdot}00_2$ |
| $ClO_3^-$ [1] | 3·09 | 1·55 | $1{\cdot}19_3$ | $1{\cdot}09_4$ |
| $BrO_3^-$ [1] | 3·16 | 1·55 | $1{\cdot}16_5$ | $1{\cdot}09_2$ |
| $JO_3^-$ [1] | 3·66 | 1·63 | $1{\cdot}00_8$ | $1{\cdot}03_9$ |
| Theoretisch | 3·69 | 1·695 | (vom Stokesschen Gesetz gefordert) | |

[1] Die Werte für $ClO_3^-$, $BrO_3^-$ und $JO_3^-$ wurden nicht aus den Grenzionenbeweglichkeiten, sondern aus denen bei 1000 Liter Verdünnung berechnet. Als solche wurden angenommen:

| Ion | $K^+$ | $Cl^-$ | $ClO_3^-$ | $BrO_3^-$ | $JO_3^-$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 39·8 | 40·4 | 34·6 | 30·0 | 20·1 |
| 18° | 63·3 | 64·1 | 53·6 | 46·5 | 32·7 |
| 100° | 194·0 | 203·0 | 165·5 | 147·0 | 119·0 |

Die Tabelle 2 zeigt, dass Lithium-, Tetraäthylammonium- und Pikration dem Stokesschen Gesetz gehorchen und zwar mit solcher zahlenmässiger Übereinstimmung, wie unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen nur irgend zu erwarten ist (1. Feststellung). Ein derartig exakter Nachweis der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes ist für Teilchen von molekularer Grösse bisher wohl noch nicht gegeben worden. Ferner ist zu ersehen, dass bei den anderen Ionen $F > 1$ ist, dass also bei ihnen die Beweglichkeit langsamer anwächst als die Fluidität (2. Feststellung). Da $F$ offenbar von der Grösse des zugehörigen Temperaturintervalls abhängt, bilden wir

$$F^*_{\frac{1}{2}} = \frac{F^1_2 - 1}{t_1 - t_2} + 1,$$

d. h. wir beziehen den Faktor $F$ auf das Temperaturintervall 1° und bezeichnen diese neue Grösse mit $F^*$. Für die drei dem Stokesschen Gesetz gehorchenden Ionen ist $F^*$ mit grosser Annäherung $= 1$; für die übrigen gelten folgende Werte.

Tabelle 3.

| | $Na^+$ | $K^+$ | $Cs^+$ | $Cl^-$ | $NO_3^-$ | $ClO_4^-$ | $ClO_3^-$ | $BrO_3^-$ | $JO_3^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $F^*_{18}{}^{100}$ | 1·00060 | 1·00241 | 1·00308 | 1·00195 | 1·00270 | 1·00270 | $1·0023_5$ | $1·0020_1$ | $1·0001_0$ |
| $F^*_{0}{}^{18}$ | 1·0013 | 1·0038 | 1·0049 | 1·0037 | 1·0054 | 1·0044 | $1·005_3$ | $1·005_0$ | $1·002_2$ |

Es ergibt sich aus dieser Zusammenstellung, dass sich bei hoher Temperatur die Ionen in ihrem Verhalten dem Stokesschen Gesetz wesentlich besser annähern, als bei niederer, da $F^*$ mit wachsender Temperatur gegen 1 zu konvergieren scheint (3. Feststellung).

Würden wir zu differentiellen Temperaturintervallen übergehen, so entspräche einer Zunahme der Fluidität um $d\varphi$ eine solche der Beweglichkeit um $du$; wir könnten dann wieder einen Faktor $f$ ermitteln, der analog (1) definiert ist durch

$$\frac{u + du}{u} f = \frac{\varphi + d\varphi}{\varphi};$$

wir könnten weiter bilden

$$f^* = \frac{1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt} - \frac{1}{u}\frac{du}{dt} + 1,$$

wenn, analog der Definition von $F^*$, die Beziehung festgesetzt wird:

$$\frac{f-1}{dt} = f^* - 1.$$

Unter Einführung der Temperaturkoeffizienten $c_\varphi$ und $c_u$ könnten wir also schreiben:

$$f^* = c_\varphi - c_u + 1. \tag{2}$$

## 2. Heranziehung einer empirischen Formel.

Wir könnten $f$ aus $F$ durch einen Grenzübergang ableiten, wenn $u$ als Funktion von $\varphi$ bekannt wäre. Hier hilft eine empirische Formel von Johnston[1]), die im Temperaturbereich von 0° bis 156° für alle von A. A. Noyes und seinen Mitarbeitern untersuchten Ionen ausser $H^+$ und $OH^-$) als gültig befunden wurde. Sie lautet

$$u = k \cdot \varphi^m, \tag{3}$$

wo $k$ und $m$ für jedes Ion charakteristische Konstanten sind; sie besagt logarithmiert, dass die $\log u$ aufgetragen gegen $\log \varphi$ gerade Linien ergeben. Unter Anwendung dieser Formel auf (1) folgt

$$F_2^1 = \left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)^\varrho, \tag{4}$$

wenn $\varrho = 1 - m$ gesetzt wird, und durch Übergang zur Grenze und Logarithmierung $\left[\text{wobei } \ln\left(1 + \frac{d\varphi}{\varphi}\right) \simeq \frac{d\varphi}{\varphi}\right]$

$$\ln f = \varrho \frac{d\varphi}{\varphi}, \tag{5}$$

oder

$$f^* = 1 + \frac{\varrho}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt} = 1 + \varrho c_\varphi.$$

Diese Formel in Verbindung mit (2) gibt den Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeit als einfache Funktion von demjenigen der Fluidität (4. Feststellung):

$$c_u = (1 - \varrho)\, c_\varphi \text{ [2]}. \tag{6}$$

Die Kenntnis der wichtigen Konstanten $\varrho$ erhält man durch Logarithmierung von (4) und Einsetzung der empirisch gefundenen Werte von $F_2^1$ und $\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$. Sie sind zusammengestellt in Tabelle 4, und zwar stehen in der ersten Reihe die aus $F_{18}^{100}$ gewonnenen Werte, daneben

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1010 (1909).

[2]) Diese einfache Beziehung folgt natürlich lediglich aus der Formel von Johnston und steht und fällt mit deren Gültigkeit.

die aus $F_0^{18}$. Es folgen dieselben Grössen noch einmal, diesmal aber abgeleitet aus dem Material von Noyes-Johnston; zu diesem Zwecke sind jedoch die Ionenbeweglichkeiten für 100° ermittelt auf Grund der von uns errechneten Überführungszahlen[1]). Um den Umfang dieser Korrektur erkennen zu lassen, befinden sich daneben eingeklammert die $\varrho$-Werte, die aus den von Johnston selbst angegebenen $m$-Konstanten abgeleitet sind. Diese wurden jedoch bei der dann folgenden Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. Die so erhaltenen Mittelwerte stehen unter „Mittelwert $a$"; unter $b$ dagegen finden sich die Werte, die man erhält, wenn man die ganzen Rechnungen mit den Ionenbeweglichkeiten Tabelle 1, $b$ ausführt.

Tabelle 4.

| | Walden und Ulich | | Noyes-Johnston | | | Mittelwert | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | $a$ | $b$ |
| $Na^+$ | 0·037 | 0·04 | 0·037 | 0·03 | (0·03) | 0·037 | 0·045 |
| $K^+$ | 0·139 | 0·126 | 0·142 | 0·11 | (0·113) | 0·133 | 0·135 |
| $Cs^+$ | 0·174 | 0·161 | — | — | — | 0·167 | 0·183 |
| $Cl^-$ | 0·115 | 0·123 | 0·111 | 0·126 | (0·12) | 0·119 | 0·113 |
| $NO_3^-$ | 0·154 | 0·175 | 0·151 | 0·195 | (0·193) | 0·169 | 0·152 |
| $ClO_4^-$ | 0·154 | 0·145 | — | — | — | 0·150 | 0·131 |
| $ClO_3^-$ [2]) | $0·13_5$ | 0·17 | — | — | — | 0·14 [3]) | 0·13 |
| $BrO_3^-$ [2]) | $0·11_7$ | 0·16 | — | — | — | 0·12 [3]) | 0·11 |
| $JO_3^-$ [2]) | $0·00_8$ | 0·07 | — | — | — | 0·01 [3]) | 0·01 |
| $NH_4^+$ | — | — | 0·108 | 0·091 | (0·109) | 0·100 | 0·116 |
| $Ag^+$ | — | — | 0·081 | 0·04 | (0·051) | 0·06 | 0·08 |
| $CH_3COO^-$ | — | — | — 0·026 | 0·000 | (— 0·008) | — 0·01 | — 0·02 |

[1]) Hierbei wurde $\Lambda_\infty$ von $KCl$ bei 100° (Noyes) nicht berücksichtigt, da dieser Wert zweifellos viel zu hoch extrapoliert ist. Die korrigierten Johnston schen $u$-Werte sind für 100°:

| $Na^+$ | $K^+$ | $NH_4^+$ | $Ag^+$ | $Cl^-$ | $NO_3^-$ | $C_2H_3O_2^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 153 | 198 | 206 | 180 | 209 | 187 | 132 |

[2]) Die Zahlen sind wiederum aus den Beweglichkeiten bei 1000 Liter Verdünnung abgeleitet.

[3]) Berechnet man für $JO_3^-$ $\varrho$ aus den gleichfalls experimentell gefundenen Beweglichkeiten bei 2000 Liter Verdünnung, so folgt: 0·009 und **0·04** (statt 0·006 und **0·07**). Offenbar ist es also bei tiefen Temperaturen nicht angängig, die bei der Verdünnung 1000 Liter erhaltenen $F$-Werte für die bei unendlicher Verdünnung einzusetzen. Es ist daher bei der Mittelwertbildung für $ClO_3^-$, $BrO_3^-$ und $JO_3^-$ mehr Gewicht auf die Zahlen der 1. Kolonne gelegt worden.

Für die Ionen, die dem Stokesschen Gesetz gehorchen, ist $\varrho = 0$. Dies sind also die Ionen $Li^+$, $(C_2H_5)_4N^+$, $(C_6H_2)(NO_2)_3O^-$ und nun noch $CH_3COO^-$ und $JO_3^-$.

Nachdem die Konstanten $\varrho$ ermittelt sind, kann wiederum mit Hilfe von Formel (4) und (1) rückwärts aus einem einzigen gemessenen $u$-Wert für jede Temperatur die Ionenbeweglichkeit berechnet werden, vorausgesetzt dass die Fluiditäten bekannt sind. Da damit zugleich eine Prüfung der Johnstonschen Formel (3) verbunden ist, sei in folgender Tabelle 5 $u_0$ und $u_{100}$ aus $u_{18}$ berechnet und den von uns gefundenen Werten gegenübergestellt[1]).

Tabelle 5.

| | $u_0$ | | $u_{100}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. |
| $Li^+$ | 19·4 | 19·3 | 122 | 121·5 |
| $Na^+$ | 26·0 | 26·1 | 152 | 152·0 |
| $K^+$ | 40·7 | 40·6 | 200 | 198·0 |
| $Cs^+$ | 44·5 | 44·4 | 206 | 203·0 |
| $(C_2H_5)_4N^+$ | 16·5 | 16·3 | 104 | 103·0 |
| $Cl^-$ | 41·1 | 41·2 | 207 | 208·0 |
| $NO_3^-$ | 39·8 | 40·0 | 185 | 186·5 |
| $ClO_4^-$ | 37·2 | 37·1 | 178 | 176·0 |
| $(C_6H_2)(NO_2)_3O^-$ | 14·9 | 14·9 | 93·4 | 93·0 |
| $ClO_3^-$ | 35·0 | — | 170 | — |
| $BrO_3^-$ | 30·4 | — | 153 | — |
| $JO_3^-$ | 20·1 | — | 124 | — |

Die vorzügliche Übereinstimmung — die Abweichungen bleiben innerhalb der Fehlergrenzen — zeigt, dass die von Johnston gefundene logarithmische Beziehung mit grosser Genauigkeit gilt. Nachstehend sind auch für 25° die Ionenbeweglichkeiten berechnet und den von R. Lorenz[2]) gefundenen sowie den mittels der Kohlrausch-

Tabelle 6.

| | Ber. | Gef. (Lorenz) | Ber. (Kohlrausch) |
|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 38·7 | — | 39·2 |
| $Na^+$ | 50·5 | 50·69 | 50·8 |
| $K^+$ | 74·1 | 74·40 | 74·4 |
| $Cs^+$ | 78·9 | — | 79·5 |
| $(C_2H_5)_4N^+$ | 33·0 | — | — |
| $Cl^-$ | 75·5 | 76·63 | 75·6 |
| $NO_3^-$ | 70·8 | — | 70·8 |
| $ClO_4^-$ | 67·0 | — | — |
| $(C_6H_2)(NO_2)_3O^-$ | 29·6 | — | — |

[1]) Für $\varrho$ wurden eingesetzt die „Mittelwerte $a$“ (Tabelle 4).

[2]) Lorenz und Michael, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **116**, 161 (1921).

schen Temperaturkoeffizienten aus unseren $u_{18}$-Werten berechneten gegenübergestellt worden. Die letzteren Werte befinden sich in der mit „Ber. (Kohlrausch)“ bezeichneten vierten Kolonne.

Da der Lorenzsche Wert für $Cl^-$ stark abweicht, seien im folgenden aus den eben gegebenen $u_{25}$-Werten die Überführungszahlen berechnet und den gefundenen gegenübergestellt:

| | Ber. | Ber. (Lorenz) | Ber. (Kohlrausch) | Gef. |
|---|---|---|---|---|
| $KCl$ | 0·496 | 0·493 | 0·495 | 0·497[1] |
| $NaCl$ | 0·401 | 0·398 | 0·402 | 0.401[1] |

Ob die Lorenzschen Werte weniger zuverlässig sind als die berechneten, muss die Erfahrung erweisen.

Vermittels der Konstanten $\varrho$ kann man ferner nach (6) bei jeder Temperatur die Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeiten ermitteln. Dies ist in der folgenden Tabelle 7 für 18° geschehen. Unter „Gef.“ sind die Kohlrauschschen Temperaturkoeffizienten aufgeführt.

Tabelle 7.

| Ion | $Li^+$ | $Na^+$ | $K^+$ | $Cs^+$ | $Cl^-$ | $NO_3^-$ | $ClO_4^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_u \cdot 10^4$ Ber. | 252 | 243 | 219 | 210 | 222 | 210 | 214 |
| $c_u \cdot 10^4$ Gef. | 265 | 244 | 217 | 212 | 216 | 205 | — |

| Ion | $ClO_3^-$ | $BrO_3^-$ | $JO_3^-$ | $NH_4^+$ | $Ag^+$ | $C_2H_3O_2^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_u \cdot 10^4$ Ber. | 214 | 219 | 247 | 227 | 242 | 254 |
| $c_u \cdot 10^4$ Gef. | 215 | — | 234 | 222 | 229 | 238 |

Die in Tabellen 6 und 7 vorgenommenen Prüfungen der Formel von Johnston scheinen deren Gültigkeit also ebenfalls zu bestätigen.

Nach (3) sollte $\varrho = 1 - m$ nicht nur von der für jedes Ion charakteristischen Beweglichkeit $u$ abhängen, sondern ausserdem eine Funktion von $k$ sein, wo $k$ eine spezifische Konstante der einzelnen Ionen ist[2]). Es ist daher überraschend, dass $\varrho$ einen so deutlich erkennbaren Zusammenhang mit $u$ aufweist, wie ihn folgende Tabelle 8 zeigt (5. Feststellung).

[1]) Nach Jahn u. a. für $NaCl$ bei 18° 0·396; bei 30° 0·405; für $KCl$ bei 18° 0·495; bei 30° 0·499.

[2]) Hält man nämlich die Temperatur und somit auch $\varphi$ konstant, so sollte $m$ durch die beiden unabhängigen Variabeln $u$ und $k$ bestimmt werden.

Tabelle 8.

| $(C_2H_5)_4N^+$ | | $Li^+$ | $Na^+$ | $Ag^+$ | $NH_4^+$ | $K^+$ | $Cs^+$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varrho$ | a 0 | 0 | 0·037 | 0·06 | 0·100 | 0·133 | 0·167 |
| | b 0 | 0 | 0·045 | 0·08 | 0·116 | 0·135 | 0·183 |
| $u_{18}$ | 28·0 | 32·9 | 43·2 | 54·3 | 64·1) | 64·4 | 69·0 |

| $(C_6H_2)(NO_2)_3O^-$ | | $JO_3^-$ | $C_2H_3O_2^-$ | $Cl^-$ | $BrO_3^-$ | $ClO_3^-$ | $ClO_4^-$ | $NO_3^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varrho$ | a 0 | 0 | 0 | 0·119 | 0·12 | 0·14 | 0·150 | 0·169 |
| | b 0 | 0 | 0 | 0·113 | 0·11 | 0·13 | 0·131 | 0·152 |
| $u_{18}$ | 25·2 | 33·8 | 34·6 | 65·5 | 48·2 | 55·0 | 58·4 | 61·8 |

Es sind hier wieder unter a und b die auf Anwendung der Hertz-Formel und des Quadratwurzelgesetzes gegründeten $\varrho$-Werte aufgeführt. Der Parallelismus der Zahlenreihen wird bei den Kationen nirgends, bei den Anionen nur durch $Cl^-$ gestört. Liegt hier eine allgemeine Gesetzmässigkeit vor, so würde dies im Hinblick auf Formel (3) besagen, dass auch $k$ im wesentlichen nur von der Ionenbeweglichkeit bestimmt wird, nicht aber von davon unabhängigen Eigenschaften des Ions. Daher ist dann $\varrho$ nur von $u$ allein noch abhängig, und zwar sowohl direkt, als auch indirekt. Mit Rücksicht auf Gleichung (6) ergibt sich ferner, dass der Temperaturkoeffizient $c_u$ einen deutlichen Zusammenhang mit der Ionenbeweglichkeit $u$ zeigen muss, und zwar wird hiernach $c_u$ grösser mit abnehmendem $u$, kann aber einen Grenzwert nicht überschreiten. Bekanntlich ist schon von F. Kohlrausch ein derartiger funktionaler Zusammenhang erkannt worden.

Es ist bemerkenswert, dass in dem eben besprochenen Falle die Halogenionen nicht die gleichen Gesetzmässigkeiten zeigen wie die Alkaliionen, zu denen sie doch, wenn man nur die Grössenverhältnisse berücksichtigt, die grösste Ähnlichkeit haben sollten. Man schreibt ja den Ionen beider Reihen die Elektronenanordnung der benachbarten Edelgase zu. Dass $Cl^-$ allein sich nicht in die obige Tabelle einfügt, dass ferner (nach Kohlrausch) das schnellste Halogenion ($Br^-$) nicht den kleinsten Temperaturkoeffizienten besitzt, beides lässt vermuten, dass hier noch unbekannte Faktoren wirksam sind. Der weitere Umstand, dass für Kationen und Anionen $\varrho$ in verschiedener Weise von $u$ abhängt, reiht sich der allgemeinen Erkenntnis an, dass sich die beiden Ionenarten oft verschieden verhalten, worauf z. B. auch R. Lorenz hinweist bei seinen Untersuchungen über die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für Ionen.

[1]) Nach Kohlrausch; Johnston setzt für $NH_4$: 64·5 und für $K$: 64·6.

### 3. Theoretische Deutung auf Grund der Bornschen Hydratationstheorie.

Es soll nun geprüft werden, inwieweit sich der im vorhergehenden zusammengestellte empirische Befund auf Grund unserer theoretischen Vorstellungen über die Ionenbeweglichkeit voraussehen oder deuten lässt. Als die am weitesten entwickelte Theorie auf diesem Gebiete muss die Bornsche Hydratationstheorie betrachtet werden, die daher zuerst herangezogen sei. Born meint, dass das Stokessche Gesetz auf alle Ionen angewandt werden könne, wenn man ihnen statt des wahren Radius $r$ einen scheinbaren Radius $R$ zuschreibt von der Form

$$R = r\left[1 + \frac{1}{3}\left(\frac{R_0}{r}\right)^4\right].$$

Hierbei ist $R_0$ eine mit der Temperatur veränderliche Grösse von der Dimension einer Länge, die ausserdem von den elektrischen Eigenschaften des Mediums abhängt. $R$ ist also grösser als $r$, was in der Bornschen Theorie seinen physikalischen Sinn darin findet, dass der elektrisch geladene Körper, wenn er durch das Wasser wandert, ausser der gewöhnlichen Reibung noch eine Abbremsung erfährt durch die Einwirkung seines Kraftfeldes auf die elektrischen Dipole des Lösungsmittels. Für die Moleküle fast aller untersuchten Lösungsmittel konnte ja in Übereinstimmung mit dieser Ausicht ein Rotationseffekt im elektrostatischen Drehfeld nachgewiesen werden[1]). Eine sichere Berechnung von $R_0$ bei verschiedenen Temperaturen ist leider nicht möglich; doch zeigt eine Abschätzung, dass $R_0$ mit der Temperatur voraussichtlich abnehmen muss. Es ist nämlich:

$$R_0^4 = \frac{33}{28}\frac{\varkappa}{\eta}\alpha^2\frac{e^2M^2}{k^2T^2}.$$

Hierin wird $\varkappa$, der Reibungskoeffizient der Dipoldrehbewegung, $= \eta$, der Viskosität, gesetzt; $k$ und $e$ sind Konstanten; auch $M$, das Dipoldrehmoment, kann als konstant angesehen werden; $\alpha$ ist eine Zahl zwischen 1 und $\frac{1}{\varepsilon}$ ($\varepsilon$ = Dielektrizitätskonstante), die also, während $T$ (= absolute Temperatur) von 273 auf 373° wächst, im Höchstfall von $^1/_{88}$ auf $^1/_{58}$ ansteigt. Es überwiegt demnach der Einfluss von $T$; $R_0$ und also auch $R$ wird mit wachsender Temperatur kleiner. Hieraus würde folgen, dass die Leitfähigkeit schneller ansteigt, als die Fluidität, was unserer zweiten Feststellung (S. 228) zuwiderläuft.

[1]) P. Lertes, Zeitschr. f. Physik **4**, 315 (1921) und **6**, 56 (1921).

Selbst wenn die eben durchgeführte Abschätzung infolge der nicht berücksichtigten Einflüsse $\left(\frac{z}{\eta}, M\right)$ sich als falsch erweisen sollte, gerät die Bornsche Formel von neuem in Widerspruch mit den Tatsachen. Bei Annahme eines scheinbaren, mit der Temperatur veränderlichen Radius erhält man nämlich nach dem Gesetz von Stokes:

$$\frac{u_{100}}{u_{18}} = \frac{R_{18}}{R_{100}} \cdot \frac{\varphi_{100}}{\varphi_{18}}. \tag{7}$$

Es ist also der Quotient $R_{18}/R_{100}$ das Reziproke der oben als $F_{18}^{100}$ eingeführten Faktoren. Nach Born ist nun

$$\frac{R'}{R''} = \frac{1 + \frac{1}{3}\left(\frac{R_0'}{r}\right)^4}{1 + \frac{1}{3}\left(\frac{R_0''}{r}\right)^4} = \frac{3r^4 + R_0'^4}{3r^4 + R_0''^4},$$

und es werde angenommen, dass $R_0$ für 100° grösser als $R_0$ bei 18° sei. Dann ist

$$\frac{1}{F_{18}^{100}} = \frac{3r^4 + (R_0^4)_{18}}{3r^4 + (R_0^4)_{100}}$$

offenbar wenig verschieden von 1 für grosse $r$, also für grosse Eigenkörper der Ionen, und nimmt von 1 immer mehr abweichende Werte an für abnehmende Eigenkörper. Nun kann aber gar kein Zweifel darüber bestehen, dass die Eigenkörper der Alkaliionen von $Li^+$ zum $Cs^+$ wachsen[1]). Wir müssen also erwarten, dass die Werte nahe an 1 kommen bei $Cs^+$, und von 1 am meisten abweichen bei $Li^+$. Ein Blick auf die Tabelle 2 zeigt, dass das Gegenteil der Fall ist.

In diesem Punkte gehen die Abweichungen von der Bornschen Theorie sogar so weit, dass für das $Li^+$-Ion $F = 1$ wird, d. h. dass das Lithiumion dem Stokesschen Gesetz gehorcht. Nach Born sollte das kleinste Alkaliion der typischste Vertreter der elektrodynamischen Ionenbeweglichkeit sein; es erweist sich statt dessen als streng unterworfen den hydrodynamischen Gesetzmässigkeiten. Dieses kleine Ion bewegt sich gerade so wie die grossen organischen Ionen. Ist dies anders zu erklären, als dadurch, dass es sich durch eine Wasserhülle vergrössert hat?

Die Bornsche Theorie widerspricht also (zum Teil) auch unserer ersten Feststellung (S. 222).

---

[1]) Vgl. den Abschnitt „Die Radien der Alkalimetalle und ihrer Ionen" bei R. Lorenz, loc. cit. Siehe auch die vortreffliche Zusammenfassung von K. F. Herzfeld, Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik **19**, 259, 292 (1923).

Was nun eine weitere Gesetzmässigkeit (4. Feststellung) anlangt, die am schärfsten in den Formeln (5) und (6) zum Ausdruck kommt, so müssen wir unter Berücksichtigung von (7) der Formel (4) nach Born die Gestalt geben:

$$\frac{R_1}{R_2} = \left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)^{\varrho}.$$

Beim Übergang zur Grenze ist dann (unter der Voraussetzung, dass sich $R$ stetig ändert) in (5):

$$ln f = ln\left(1 + \frac{dR}{R}\right) \cong \frac{dR}{R},$$

also folgt

$$\frac{1}{R}\frac{dR}{dt} = \varrho \frac{1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt}. \qquad (5a)$$

Diese merkwürdige Proportionalität, die zwischen dem Temperaturkoeffizienten der Dimensionsänderung des Ions und dem der Fluidität bestände, ist durch die Bornsche Theorie (selbst wenn sie den Sinn der Änderung von $R$ richtig gäbe) natürlich nicht zu deuten, wie aus der eben angestellten Erörterung über die Grösse $R_0$ hervorgeht. Auf die weitere (5.) Gesetzmässigkeit, die die Konstante $\varrho$ betrifft, braucht daher nicht mehr eingegangen zu werden.

Hieraus ist nun zu folgern, dass die Voraussagen der Bornschen Theorie nicht erfüllt werden. Es liegt dann der Schluss nahe, dass Ionen, deren Dimensionen genügend klein sind, um die von Born vorausgesagten Effekte deutlich in Erscheinung treten zu lassen, vielleicht gar nicht existenzfähig sind, ein Schluss, der auf die Theorie von G. v. Hevesy hinweisen würde.

**4. Theoretische Deutung auf Grund der Formel von Cunningham.**

Nach Cunningham[1]) ist das Stokessche Gesetz ein Spezialfall der allgemeinen Formel:

$$W = \frac{6\pi\eta r}{1 + A\frac{L}{r}},$$

wo $W$ der erfahrene Widerstand, $L$ die freie Weglänge des Teilchens und $A$ ein Faktor ist, der zwischen 1 und 0·82 variiert; $\eta$ ist die Viskosität, $r$ der Radius. Setzen wir

$$\frac{1}{1 + A\frac{L}{r}} = \gamma,$$

[1]) Proc. Roy. Soc. **83**, 357 (1910).

so können wir uns vorstellen, dass auf solche Teilchen, die eine einigermassen ins Gewicht fallende freie Weglänge haben, statt der vollen Reibung $\eta$ nur der Bruchteil $\gamma\eta$ wirkt. Um unsere Gesetzmässigkeiten zu erklären, müsste man fordern, dass $\gamma$ mit steigender Temperatur zunähme; $L$ müsste also kleiner werden, eine Annahme, die für ideale Gase (bei gleichbleibender Dichte) zwar nicht zutrifft, trotzdem aber für Flüssigkeiten vielleicht nicht von vornherein zurückgewiesen zu werden braucht. Wir müssen dann in unseren Formeln $F_2^1 = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ setzen und erhalten so aus (5) ähnlich wie vorhin:

$$\frac{1}{\gamma}\frac{d\gamma}{dt} = \varrho\frac{1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt}. \tag{5b}$$

Nach dieser Gleichung ist also der Temperaturkoeffizient des „Wirkungsgrades der inneren Reibung" ($\gamma$) proportional dem der Fluidität. Vielleicht vermag eine kinetische Theorie der Flüssigkeiten diese Aussage theoretisch zu erklären. Unter diesen Voraussetzungen würde übrigens der Zusammenhang zwischen $\varrho$ und $u$ verständlich werden: eine grosse Geschwindigkeit setzt grosse freie Weglängen, also ein kleines $\gamma$ voraus, — dann wird auch der Einfluss der Fluiditätserhöhung mit steigender Temperatur auf $\gamma$ beträchtlich, demnach der Proportionalitätsfaktor gross sein können.

## 5. Über die Existenz von „Wasserhüllen".

Es ist bereits oben angedeutet worden, dass die Tatsache, dass $Li^+$ dem Stokesschen Gesetz gehorcht, schwerlich eine andere Deutung zulässt, als die Annahme, dass sich das Ion durch eine mitgeführte Wasserhülle vergrössert hat. Der Radius eines Ions berechnet sich auf Grund des Stokesschen Gesetzes nach dem Ausdruck:

$$R = \frac{1}{u_{18}} \cdot 75{\cdot}62 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Daraus folgt für $Li^+$: $R = 2{\cdot}30 \cdot 10^{-8}$ cm. Nimmt man die Zusammenstellungen, die R. Lorenz für organische Kationen gemacht hat, zu Hilfe, so entspricht dieser Radius dem eines einwertigen organischen Kations von 20 Atomen im Molekül. Es würde also, wenn man auch dem Lithiumion die gleiche Anzahl Atome zuschreiben wollte, dieses eine Hülle von etwa 6 Wassermolekülen mit sich führen. Es ist in diesem Zusammenhang interessant, festzustellen, dass E. Schreiner, mit Hilfe der von N. Bjerrum entwickelten Methoden, neuerdings die

Hydratationszahl des Wasserstoffions zu 8 bestimmt hat[1]). N. Bjerrum selbst hat in älteren vorläufigen Untersuchungen[2]) gefunden: für $H^+$ 8, für $Cl^-$ 2 und für $K^+$ 0 $H_2O$.

Wenn von „Wasserhüllen" gesprochen wird, so liegt darin ein Gegensatz zu der Bornschen „elektrodynamischen" Hydratationstheorie. Damit soll jedoch nicht eine elektrodynamische Erklärung des Zustandekommens dieser Hüllen ausgeschlossen sein. Allerdings erscheint es uns einleuchtender, für die Bindung der Wassermoleküle die koordinativen Valenzen verantwortlich zu machen, die sich bekanntlich auch an neutralen Atomen äussern, also wohl mit der überschüssigen elektrischen Ladung des Ions nichts zu tun haben. Hierfür spricht auch die Bedingung, dass die Temperaturzunahme von 0° bis 100° keine nennenswerte Veränderung dieser Hüllen (wo sie etwa vorhanden sind) bewirkt. Da nämlich nur an ihre Verkleinerung mit einer Temperaturzunahme gedacht werden könnte[3]), würden wir durch Zulassung einer solchen in Widerspruch zur zweiten und dritten Feststellung (S. 222) geraten.

Es sei hier übrigens angemerkt, dass die Hydratationstheorie v. Hevesys eine Vergrösserung des Ionenradius durch Anlagerung von Wassermolekülen umgekehrt proportional der Abnahme der Dielektrizitätskonstante vorsieht. Wenn so auch rein qualitativ das Zurückbleiben der Leitfähigkeit hinter der Fluidität erklärt wird, so versagt die Theorie doch gegenüber den aufgefundenen quantitativen Beziehungen.

Es sei schliesslich noch auf folgendes hingewiesen: Der für $Li^+$ berechnete Radius ist sicher nicht als gross gegenüber den Abständen der Wassermoleküle voneinander zu bezeichnen (im Sinne der Formel von Stokes-Einstein). Es erscheint sogar möglich, dass er sich nicht

---

[1]) E. Schreiner, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **121**, 321 (1922).

[2]) N. Bjerrum, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **109**, 275 (1920).

[3]) v. Hevesy, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 21 (1921), nimmt allerdings eine Vergrösserung der Wasserhüllen mit der Temperatur an, ohne sie jedoch näher erklären zu können. Es ist einzuwenden, dass die zunehmende kinetische Energie der Wassermoleküle einer etwaigen Vergrösserung entgegenwirken muss. v. Hevesy glaubt durch seine Annahme die Tatsache erklären zu können, dass bei Temperaturzunahme diejenigen Ionen am langsamsten ihre Geschwindigkeit steigern, die am schnellsten wandern. Uns erscheint es aber einleuchtender, die Ursache dieser Erscheinung auf dem Wege zu suchen, wie wir ihn bei Besprechung der Cunninghamschen Formel andeuteten, darin nämlich, dass hier eine allgemeine Gesetzmässigkeit der sogenannten „gleitenden Reibung" vorliegt. Dagegen möchten wir nicht annehmen, dass sich, wenigstens in dem von uns untersuchten Temperaturbereich, der Hydratationsgrad wesentlich ändert.

erheblich von dem Radius des $Cs^+$ unterscheidet[1]) (was nach der Hydrationstheorie v. Hevesys zu erwarten wäre). Damit würden also alle Voraussetzungen in Wegfall kommen dafür, dass sich dieses Ion wie eine Kugel in einem Kontinuum bewegt.

Es ist zweitens auffallend, dass $ClO_3^-$ langsamer wandert als $ClO_4^-$, und zugleich, wie die Konstanten $\varrho$ zeigen, sich in seinem Verhalten etwas mehr dem Stokesschen Gesetz nähert. Man kann doch kaum annehmen, dass das $ClO_3^-$-Ion im Wasser grösser ist als $ClO_4^-$, selbst wenn man voraussetzt, dass beim $ClO_3^-$ eine freie Koordinationsstelle durch ein Wassermolekül besetzt wird. Dasselbe gilt drittens für $JO_3^-$ und $JO_4^-$. Für das letztere ist (nach Kohlrausch) $u_{18} = 48$, für $JO_3^-$ aber $u_{18} = 33{\cdot}8$. Letzteres gehorcht nahezu dem Stokesschen Gesetz, ersteres — wenn man die gefundenen Gesetzmässigkeiten verallgemeinern darf — gewiss nicht ($\varrho$ sollte annähernd $= 0{\cdot}12$ sein).

Diese drei merkwürdigen Tatsachen lassen sich vielleicht erklären, wenn man annimmt, dass ein hydratisiertes Ion mehr dem Einfluss der Viskosität unterliegt, als ein wasserfreies. Ein Wasserteilchen, dessen Verhältnis zu der umgebenden Wassermasse von uns eben durch den Begriff „innere Reibung" charakterisiert wird, ändert natürlich seine Beweglichkeit proportional der Viskosität, gehorcht also gewissermassen dem Stokesschen Gesetz in dem hier gebrauchten Sinne, gleichviel wie gross es ist. Ein „vollständig" hydratisiertes Ion, d. h. ein Ion, dessen ganze Oberfläche durch gebundene Wassermoleküle maskiert ist, kann man nun, obwohl dieses Hydratwasser in seinen Eigenschaften zweifellos abgeändert ist, vielleicht in erster Annäherung mit einem solchen Wasserteilchen vergleichen. Ein derartiges Ion würde also, ganz unabhängig von seiner Grösse, dem Stokesschen Gesetz gehorchen, während ein gleich grosses, aber nicht oder nicht vollständig hydratisiertes Ion der Cunninghamschen Formel folgen würde. Man könnte sich dann auch denken, dass von gleich grossen Ionen, die aber nicht gross sind gegenüber den Abständen der Wassermoleküle, ein partiell hydratisiertes langsamer wandert als ein gar nicht hydratisiertes, was der Fall der Ionenpaare $ClO_3^-$ und $ClO_4^-$ sowie $JO_3^-$ und $JO_4^-$ wäre. Neben diesem Einfluss der Hydratation ist ausserdem natürlich der Einfluss der Radien wirksam, der zur Folge hat, dass von Ionen in gleichem Hydratationszustand das grössere langsamer wandert, also z. B. $JO_3^-$ langsamer als $ClO_3^-$.

---

[1]) Vgl. den Abschnitt „Die Radien der Alkalimetalle und ihrer Ionen" bei R. Lorenz, loc. cit., sowie K. F. Herzfeld, Jahrb. d. Rad. u. El. **19**, 259, Tabelle 1.

## Zusammenfassung.

1. Es wird nachgewiesen, dass einige Ionen ihre Beweglichkeit proportional der Fluidität ändern und also dem Gesetz von Stokes folgen.

2. Für die Abweichung der anderen Ionen vom Stokesschen Gesetz gelten einfache empirische Zusammenhänge.

3. Die aufgefundenen Gesetzmässigkeiten widersprechen den Folgerungen aus der Bornschen Hydratationstheorie.

4. Eine Deutung der Gesetzmässigkeiten ist vielleicht in Anlehnung an die Cunninghamsche Formel zu erhoffen.

5. Mehrere Gründe scheinen für die Existenz von fest haftenden Wasserhüllen zu sprechen.

Rostock, Chemisches Institut der Universität.
August 1923.

# Zur Kenntnis der heterogenen Katalyse.

Von

**L. Gurwitsch.**

(Eingegangen am 5. 9. 23.)

Vor längerer Zeit[1]) habe ich die polymerisierende Wirkung von feinporigen Stoffen, wie Floridin (Floridaerde) oder Kohle, auf Amylen und Hexylen beschrieben. Diese Reaktion wird von einer ziemlich bedeutenden Selbsterwärmung begleitet und führt zur Bildung von Di-, Triamylen und noch höherer Polymerisationsprodukte. Noch viel energischer geht die Einwirkung von Floridin auf Pinen vor sich; sorgt man dabei nicht für gute Kühlung und fügt zum Pinen auf einmal eine einigermassen bedeutende (z. B. 10%) Menge Floridin zu, so gerät die Flüssigkeit alsbald in äusserst heftiges Sieden, und das Ganze wird leicht aus dem Reaktionsgefäss hinausgeschleudert[2]). Was aber hier besonders interessant, ist, erstens, dass die Umwandlung von Pinen so gut wie quantitativ verläuft; zweitens — dass, neben Polymerisations- auch sehr bedeutende Mengen Isomerisationsprodukte, unter anderem Kamphen, gebildet werden. Zur Illustration mag nur ein Versuch angeführt werden. Ein ziemlich reines Pinen (zu 98% zwischen 154·8° und 157·9° siedẻn; $\alpha_{18}^{18} = 0{\cdot}8627$; Drehung $= -39{\cdot}6°$) wurde mit 25% Floridin, in kleinen Portionen, unter Kühlung versetzt. Nach dieser Behandlung stieg das spez. Gewicht der Flüssigkeit auf 0·8928, das Drehungsvermögen fiel auf $-5{\cdot}0°$. Bei wiederholter Fraktionierung der Flüssigkeit mit Dephlegmator von Glinsky, gingen nur 1·4% bis 160° über, und es wurden 20·4% einer zwischen 160—162° siedenden Fraktion erhalten.

---

[1]) Kolloidzeitschr. **11**.

[2]) Diese Reaktion scheint mir daher als Vorlesungsversuch zur Demonstration der heterogenen Katalyse sehr geeignet.

Diese Fraktion erstarrte beim Abkühlen zu einer Masse gefiederter, für Kamphen charakteristischer Kristalle, die bei 0° abgesaugt wurden und nach Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 48—50° zeigten. Die Ausbeute von Kamphen betrug etwa 7%, auf Pinen gerechnet.

Die Umwandlung von Pinen zu Kamphen und anderen Isomeren kann nun auf dreierlei Weise gedeutet werden: 1. die Pinenmoleküle werden durch katalytische Einwirkung von Floridin direkt, ohne welche Zwischenverbindungen zu bilden, zu isomer gebauten Molekülen umgelagert; 2. Pinen verbindet sich mit dem Hydratwasser des Floridins[1]) zu einem Alkohol, welcher dann das Wasser wieder, aber nun unter Bildung eines isomeren Terpens, abspaltet; 3. Floridin ruft primär, infolge starker Adsorption, eine Polymerisation des Pinen (analog Amylen) hervor; die dabei freiwerdende Wärme führt aber zur Rückspaltung der Polymerisationsprodukte, wobei isomere Terpene entstehen[2]).

Um unter diesen drei Erklärungsmöglichkeiten eine sichere Wahl zu treffen, habe ich zur Aufklärung des Mechanismus dieser interessanten Reaktion eine Reihe folgender Versuche angestellt.

Es ist oben erwähnt worden, dass die Einwirkung von Floridin auf Pinen, falls man keine Vorsichtsmassregeln trifft, äusserst stürmisch verläuft. Ganz anders, wenn man beides — sowohl Pinen wie Floridin — vor Zusammenmischen gut, z. B. auf — 20°, abkühlt. In solchem Falle ist die Reaktion nicht nur bei dieser Temperatur äusserst schwach, sondern geht langsam und ruhig vor sich auch dann, wenn man nur das Gemisch von Pinen und Floridin auf Zimmertemperatur gebracht hat. Es folgt daraus, dass Floridin bereits bei — 20° im Pinen gewisse Umwandlung hervorruft, und dass Produkte dieser Umwandlung auf der Oberfläche des Floridins adsorbiert bleiben und daher seine weitere Wirkung auf Pinen noch dann abschwächen, wenn das Gemisch schon die Zimmertemperatur angenommen hat[3]). Dann

[1]) Das Floridin muss zu unseren Versuchen teilweise, aber nicht vollständig (vgl. weiter) entwässert werden.

[2]) Solche Spaltung, unter Bildung von Kamphen, Terpinen und anderen Monoterpenen, beobachteten Tilden und Armstrong (Berichte **12**, 1752) bei der Destillation von Polyterpengemisch, welches sich bei der Behandlung von Pinen mit konzentrierter $H_2SO_4$ bildet.

[3]) Die Abschwächung der Reaktion zwischen Pinen und Floridin bei niederen Temperaturen wird wohl nicht so sehr durch Verlangsamung der Reaktion selbst an der Floridinoberfläche verursacht, wie durch langsame Rückdiffusion der gebildeten Umwandlungsprodukte in das nicht umgewandelte Pinen; und umgekehrt, nimmt der Prozess ohne Abkühlung deshalb einen so stürmischen Verlauf, weil die Diffusion durch

muss aber die Untersuchung der sich bei tiefen Temperaturen bildenden Umwandlungsprodukte ein Licht auf den Mechanismus der Reaktion werfen. In der Tat: bei der Einwirkung von Floridin auf Pinen werden stets, neben isomeren Monoterpenen, auch Polymerisationsprodukte gebildet. Nimmt man nun eine der beiden ersten oben angedeuteten Erklärungsweisen des Prozesses an, so sind diese Polyterpene als sekundäre Reaktionsprodukte aufzufassen; in solchem Falle müsste das bei tiefer Temperatur erhaltene Umwandlungsprodukt des Pinens an Polyterpenen ärmer sein, als das bei höheren Temperaturen entstehende. Ist dagegen die Bildung von Polyterpenen, gemäss der dritten Erklärungsweise, der primäre Vorgang und bilden sich die dem Pinen isomeren Monoterpene erst durch Wärmezersetzung der primären Polyterpene, so muss das Reaktionsprodukt um so reicher an unzersetzten Polyterpenen sein, bei je niedriger Temperatur gearbeitet wurde[1]). Folgende Zahlen (Tabelle 1) zeigen, dass letzteres wirklich stattfindet:

Wir sehen, dass je mehr die Wirkung von Floridin auf Pinen durch Temperaturerniedrigung zurückgeht, um so mehr der Gehalt an Polyterpenen im Reaktionsprodukt steigt. Derselbe Zusammenhang kommt auch bei anderer Arbeitsweise zum Vorschein.

Die soeben angeführten Versuche sind mit ein und demselben schwach geglühten Floridin angestellt worden, mit Wassergehalt von 6·19%, wobei der Gang der Reaktion durch Temperaturbedingungen

eintretende Temperaturerhöhung immer mehr beschleunigt wird. In der Tat findet man, dass der zur Mässigung der Reaktion erforderliche Abkühlungsgrad je nach den genommenen Mengen Pinen und Floridin sehr verschieden ist. Arbeitet man mit kleinen Mengen (z. B. im Probierrohr), so kann man, sobald man Floridin mit Pinen bei — 20° zusammengebracht hat, nunmehr das Probierrohr aus dem Kältegemisch herausnehmen und es bei Zimmertemperatur weiter stehen lassen: der Wärmeverlust durch Strahlung genügt, um zu starker Temperatursteigung vorzubeugen; die Rückdiffusion der sich bildenden Produkte von der Floridinoberfläche bleibt langsam und der ganze Prozess geht träge vor sich oder hört sogar ganz auf. Wiederholt man aber denselben Versuch mit grösseren Mengen, so erweist sich ein Vorkühlen der Reagenzien auf — 20° allein noch ungenügend, um den Prozess dauernd zu mässigen: nimmt man jetzt das Reaktionsgefäss aus dem Kältegemisch heraus, so wird nicht alle freiwerdende Wärme nach aussen ausgestrahlt, die Temperatur steigt allmählich, mit ihr nimmt die Diffusion zu und der Verlauf der Reaktion kann, trotz der Vorkühlung, sehr stürmisch werden.

[1]) Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass wenn die Reaktion zwischen Pinen und Floridin ohne genügende Kühlung, also zu stürmisch verläuft, der Gehalt an Polymerisationsprodukten wieder anwächst. Diese Produkte unterscheiden sich aber schon äusserlich (viel dunklere Farbe, Geruch, geringere Klebrigkeit) von jenen Polyterpenen, die sich beim gemässigten Reaktionsgang bilden. Es ist wahrscheinlich, dass diese bei hohen Temperaturen auftretenden Produkte durch Repolymerisation der aus primären Polyterpenen gebildeten Monoterpenen entstehen.

Tabelle 1.

| Temperatur in Graden | % des umgewandelten Pinens | % der Polyterpene im umgewandelten Pinen |
|---|---|---|
| etwa — 20 | etwa 0·6 | > 35 |
| „ — 12 | „ 5 | 22 |
| „ 0 | „ 27 | 10·5 |
| „ 20 | „ 99 | 4·9 |

reguliert wurde. Es ist aber möglich, dasselbe auch dadurch zu erzielen, dass, unter Innehalten derselben Temperatur, der Wassergehalt des Floridins variiert wird. Bei den Versuchen, deren Resultate in der Tabelle 2 gegeben sind, wurde das bis auf — 20° abgekühlte Floridin[1]) in das ebenso abgekühlte Pinen eingetragen und das ganze erst $^1/_2$ Stunde bei dieser, dann noch $2^1/_2$ Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Folgende Zahlen sind dabei erhalten worden:

Tabelle 2.

| Wassergehalt von Floridin in Prozent | % des umgewandelten Pinens | % der Polyterpene im umgewandelten Pinen |
|---|---|---|
| 6.19 | 99 | 4·9 |
| 8·1 | 67 | 7·1 |
| 10·0 | 11·2 | 20·1 |
| 11·83 | 1·2 | 30·0 |
| 18·2 | 0 | — |

Andererseits liess sich auch ein Einfluss des Wassergehalts von Floridin auf die Intensität der Reaktion feststellten. Als nämlich je 10 g Pinen bei Zimmertemperatur, ohne Kühlung, mit je 5 g Floridin vom verschiedenen Wassergehalt versetzt wurden, stieg die Temperatur folgenderweise:

Tabelle 3.

| Wassergehalt von Floridin in Prozent | Anfangstemperatur in Graden | Maximale Temperatur der Reaktion in Graden |
|---|---|---|
| 6·19 | 18 | 184 |
| 8·1 | 18·5 | 161 |
| 10·0 | 19 | 38 |
| 11·83 | 18 | 22 |
| 18·2 | 18·3 | 18·5 |

[1]) In allen Versuchen 10% vom Gewicht des Pinens, gerechnet jedesmal auf wasserfreies Floridin.

Beim Vergleich der Tabellen 2 und 3 sehen wir, dass parallel der Zunahme des Wassergehalts von Floridin einerseits der Verlauf der Reaktion gemässigt wird, andererseits der Gehalt des Umwandlungsprodukts an Polyterpenen steigt.

Verläuft die Umwandlung von Pinen in seine Isomere gemäss der zweiten der oben analysierten Erklärungsweisen, also unter Anlagerung und Abspaltung von Wasser, so wäre zu erwarten, dass bei niederen Temperaturen, wo ja die Reaktion so langsam verläuft, ein Teil des sich durch Anlagerung von Wasser bildenden Terpenalkohols sich der Rückzersetzung entzieht und im Reaktionsgemisch erhalten bleibt. Ich habe daher in dem bei — 20° erhaltenen Produkt nach der Hydroxylgruppe gefahndet, und zwar unter Benutzung der sehr zuverlässlichen Xanthogenatreaktion von Tschugajew: es konnte aber keine Spur Alkohol nachgewiesen werden.

Aus allem gesagten kann man, wie mir scheint, mit genügender Sicherheit folgende Schlüsse ziehen: 1. das primäre Produkt der Einwirkung von Floridin auf Pinen sind Polyterpene; 2. isomere Monoterpene werden durch Spaltung dieser Polyterpene durch die bei der Polymerisation freiwerdende Wärme gebildet; 3. das Hydratwasser des Floridin nimmt an der Reaktion teil; 4. als wirksame Kraft, welche die Polymerisation des Pinen herbeiführt, ist die physikochemische Attraktionskraft zwischen ihm und stark entwässertem Floridin anzusehen.

Solche Deutung des Mechanismus der Reaktion zwischen Pinen und Floridin findet auch in folgenden Versuchen eine Stütze. Bringt man durch mässiges Glühen entwässertes, also stark aktives Floridin in Dampfatmosphären verschiedener leicht flüchtiger Flüssigkeiten, so kann man es bis zum gewünschten Grad mit diesen Flüssigkeiten bereichern. Auf diese Weise wurde Floridin mit Dämpfen von Methylalkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Benzol gesättigt und mit erhaltenen Präparaten Pinen behandelt. Es erwies sich nun, dass durch $CH_3OH$ und Aceton, die ja gegen Floridin grosse Attraktionskraft zeigen[1]), die Wirkung von Floridin stark vermindert, respektive ganz aufgehoben wird. Der Unterschied gegenüber der hemmenden Wirkung von Wasser besteht hier nur darin, dass Methylalkohol und Aceton, die in Pinen unbegrenzt löslich sind, allmählich von der Floridinoberfläche in das Pinen wegdiffundieren und die Reaktion daher nach einiger Zeit auch dann eintritt, wenn Floridin mit Dämpfen einer dieser

[1]) Vgl. Kolloidzeitschr. **1923**, 81.

Flüssigkeiten gesättigt worden war. Wasser dagegen, da es im Pinen unlöslich ist, bleibt an der Oberfläche des Floridins haften und hindert die Reaktion auf die Dauer.

Ein anderes Bild wiederum zeigt Floridin nach Sättigung mit Dämpfen von $C_6H_6$ oder $CS_2$. Da beide diese Stoffe gegenüber Floridin nur schwache Attraktionskraft besitzen[1]), andererseits aber mit Pinen mischbar sind, so werden sie durch dieses aus dem Floridin so schnell verdrängt, dass die Reaktion durch ihre Gegenwart kaum verlangsamt wird und den für wasserarmes Floridin beschriebenen heftigen Verlauf nimmt.

---

Eine ganz andersartige Reaktion der heterogenen Katalyse ist von mir zufälligerweise im Laufe der Untersuchung von Adsorptionswärme bei Benetzung von porösen Stoffen mit verschiedenen Flüssigkeiten entdeckt worden. Als nämlich die Wirkung von schwach geglühter, also teilweise entwässerter sogenannter „gewachsenen" Tonerde[2]) auf $CS_2$ untersucht wurde, liess sich nach einiger Zeit im Arbeitszimmer ein deutlicher, aus dem Kalorimeter kommender Geruch von $SH_2$ wahrnehmen. Da der zu dem Versuch gebrauchte Schwefelkohlenstoff ganz rein war und keine Spur $SH_2$ enthielt, konnte als Quelle für dieses Gas nur die Reaktion:

$$CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2SH_2$$

gelten. Es entstand nun die Frage, wie diese Reaktion verläuft: reagiert $CS_2$ nur mit dem in der Tonerde noch vorhandenen Hydratwasser, während $Al_2O_3$ selbst (oder irgendein niederes Hydrat desselben) als Katalysator für die Reaktion dient, welche auch ohne Tonerde, nur aber bei höherer Temperatur und unter Druck vor sich gehen kann[3]), oder ist hier die Reaktion rein chemisch, zwischen $CS_2$ und Tonerdehydrat, nach dem Schema:

$$Al_2O_3 \cdot nH_2O + CS_2 = Al_2O_3 \cdot (n-2)H_2O + CO_2 + 2SH_2?$$

Mehrere Momente sprechen gegen die zweite Auffassung. Vor allem der Umstand, dass weder feuchte, noch lufttrockne gewachsene Tonerde mit $CS_2$ reagieren; auch ist die Reaktion sehr schwach oder bleibt gar ganz aus, wenn man mit gewöhnlicher gefällter Tonerde (feucht, lufttrocken oder partiell entwässert) arbeitet. Weiter wurde gefunden, dass gewachsene Tonerde eine analoge Reaktion auch mit

---

[1]) Vgl. Kolloidzeitschr. **1923**, 81.

[2]) Nach H. Wislicenus hergestellt.

[3]) Vgl. Ladenburgs Handwörterbuch **6**, 263.

$C_2H_5Cl$ zeigt: es werden schon bei gewöhnlicher Temperatur $C_2H_5OH$ und $AlCl_3$ gebildet (letzteres natürlich durch Einwirkung von $HCl$ auf Tonerde); auch diese geht nur mit partiell entwässerter, gewachsener, nicht aber mit gefällter oder feuchter gewachsener Tonerde vor sich. Wenn man berücksichtigt, dass die rein chemische Umwandlung von Alkylhaloiden in Alkohole unter Einwirkung von Blei- oder Silberhydroxyden gerade nur in Gegenwart von Wasser möglich ist, so wird man wohl die Wirkungsweisen von Tonerde einerseits, von Blei- und Silberhydroxyden andererseits als wesensverschieden ansehen müssen. Die nun sich aufdrängende Erklärung des Prozesses als einer katalytischen Reaktion kann aber weiter so vertieft werden, dass sie zu gewissen experimentell prüfbaren Schlüssen führt. Die katalytische Wirkung von $Al_2O_3$ (oder eines niederen Hydrats) lässt sich am einfachsten folgendermassen denken. In lufttrockner Tonerde sind die aktiven Wirkungssphären der Teilchen von $Al_2O_3$ mit Wassermolekülen ganz erfüllt; solche Tonerde (geschweige denn feuchte) kann daher keine Anziehung auf Moleküle von $CS_2$ (oder $C_2H_5Cl$) ausüben und somit auch keine Veränderung dieser Stoffe hervorrufen. Nach partieller Entwässerung wird aber ein Teil der Wirkungssphären der $Al_2O_3$-Teilchen frei; hier werden nun $CS_2$- (bzw. $C_2H_5Cl$-) Moleküle angezogen und verdichtet, und, indem sie so mit den noch vorhandenen Molekülen des Hydratwassers in nahe Berührung kommen, geht ihre Wechselwirkung unter Bildung von $SH_2$ und $CO_2$ (bzw. $C_2H_5Cl$ und $HCl$) von statten. Je mehr die Tonerde entwässert ist, um so weiter können die Moleküle in ihre Wirkungssphären von $CS_2$ oder $C_2H_5Cl$ eindringen, um so stärker werden sie verdichtet, d. h. in um so nähere Berührung gelangen sie mit den noch gebliebenen Wassermolekülen und um so leichter wird die Wechselwirkung zwischen diesen und jenen vor sich gehen. Aber andererseits, je weitergehend die Entwässerung der Tonerde, um so grösser die Anziehungskraft, welche die $Al_2O_3$-Teilchen auf die noch gebliebenen Wassermoleküle ausüben und welche ihrer Wechselwirkung mit $CS_2$-Molekülen entgegen arbeitet. Es ist daher zu erwarten, dass die Reaktionsfähigkeit der Tonerde mit $CS_2$ bei fortschreitender Entwässerung erst zu-, dann aber, nach Erreichung eines Minimums, wieder abnimmt. Dass dieses wirklich der Fall ist, zeigen die Zahlen der Tabelle 4.

Eine weitere Reihe von Versuchen ist von mir, zum Teil gemeinschaftlich mit meiner Assistentin, Frau O. Pipik, an der Zersetzungsreaktion von Wasserstoffsuperoxyd angestellt worden. In erster Linie kam der katalytische Einfluss gewisser organischer Verbindungen zur Frage.

Tabelle 4.

| Wassergehalt der Tonerde % | Ausbeute an $SH_2$, gerechnet auf das Hydratwasser der Tonerde % |
|---|---|
| 34·5 | 0·00 |
| 31·2 | 0·25 |
| 26·5 | 3·0 |
| 23·5 | 7·1 |
| 20·7 | 6·1 |
| 19·5 | 5·8 |
| 9·8 | 4·1 |

Es ist längst bekannt, dass man durch Paraffinieren von Glasgefässen die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd ganz bedeutend verlangsamen kann. Von dem von mir vertretenen Standpunkte aus, wonach die heterogene Katalyse auf Adsorption beruhen soll, muss dieser Einfluss von Paraffin dadurch erklärt werden, dass dieser Körper, da er aus gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, eine viel kleinere physiko-chemische Energie besitzt als das Glas, und deshalb auch das $H_2O_2$ viel schwächer adsorbiert und langsamer katalytisch zersetzt. In einer vorhergehenden Arbeit (loc. cit.) habe ich aber gezeigt, dass in einer Reihe homologer Verbindungen der Adsorptionsgrad mit Molekulargewicht des Adsorbendums zunimmt, es muss daher auch die adsorbierende Kraft in homologen Reihen mit Molekulargewicht wachsen. Es müssen daher auch hochmolekulare, d. h. hochschmelzende Paraffine größere Adsorptionskraft besitzen und die Zersetzung von $H_2O_2$ stärker beschleunigen, als die niedrigmolekularen, niedrigschmelzenden. Mit anderen Worten ist zu erwarten, dass das Paraffinieren von Glasgefässen mit hochschmelzendem Paraffin für die Aufbewahrung von $H_2O_2$ weniger günstig als mit niedrigschmelzendem sein wird.

Es war weiter in der zitierten Arbeit gezeigt worden, dass sauerstoffhaltige organische Verbindungen grössere physiko-chemische Energie besitzen und sich stärker als die gesättigten Kohlenwasserstoffe adsorbieren lassen; sie müssen daher die Zersetzung von $H_2O_2$ in höherem Masse als die letzteren beschleunigen, wobei auch hier die katalytische Kraft mit Molekulargewicht zunehmen muss. Noch grösseres katalytisches Vermögen ist schliesslich von jenen sogenannten Harzstoffen der Erdöle zu erwarten, welche sehr hochmolekuläre, sauerstoffhaltige Verbindungen von zum Teil ungesättigtem Charakter vorstellen.

Es wurde nun der katalytische Einfluss folgender Stoffe untersucht: 1. Paraffin vom Schmelzpunkte 52°, von mittlerer Zusammensetzung $C_{25}H_{52}$; 2. Paraffin vom Schmelzpunkte 88°, von mittlerer Zusammensetzung $C_{48}H_{98}$; 3. Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$; 4. Zerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2$; 5. hochmolekulares Erdölharz. Mit diesen Stoffen wurden nun Probierröhrchen möglichst gleichmässig überzogen und darin sehr verdünnte Lösungen von $H_2O_2$ aufbewahrt; bei wiederholten Versuchen zeigte sich, dass der schützende Einfluss in folgender Ordnung abnimmt: 1. Paraffin Schmelzpunkt 52°; 2. Palmitinsäure; 3. Paraffin Schmelzpunkt 88°; 4. Zerotinsäure; 5. Erdölharz[1]). Unsere theoretischen Erwartungen haben somit hier gute Bestätigung gefunden. Interessant ist der Umstand, dass Palmitinsäure schwächer als Paraffin vom Schmelzpunkt 88° katalysiert; dies lässt sich wohl dadurch erklären, dass das mittlere Molekulargewicht des letzteren (etwa 670) dasjenige von Palmitinsäure fast um das $2^1/_2$-fache übertrifft, so dass der Einfluss der Molekularmasse die Wirkung der Karboxylgruppe überwältigt.

In der oben zitierten Arbeit war nachgewiesen worden, dass die Adsorptionskraft von Mineralien in isomorphen Reihen mit Molekulargewicht (oder auch mit der Dichte) zunimmt und dass von zwei stofflich gleichen Adsorbern stets der weniger stabilen, als energiereicheren Modifikation eine grössere Adsorptionskraft zukommt. Die weiteren Versuche zeigten nun, dass zwischen Adsorptionskraft und katalytischer Beeinflussung der Zersetzung von $H_2O_2$ eine vollständige Symbasie besteht (Tabelle 5).

In derselben Richtung sind auch gewöhnliches Glas einerseits, Jenaer andererseits miteinander verglichen worden (Tabelle 6).

Auch hier besitzt der chemisch aktivere Stoff ein grösseres Adsorptionsvermögen, aber auch eine grössere katalytische Kraft.

Ähnliche Symbasie zwischen Adsorptionsvermögen und katalytischer Kraft, sowie zwischen diesen beiden und allgemeiner physikochemischer Energie, kommt auch in dem von Kohlschütter[2]) aufgefundenen Prozess der Bildung von Silbersol durch Reduktion von Silberoxyd durch Wasserstoff zur Geltung. Kohlschütter macht darauf aufmerksam, dass in Gefässen aus gewöhnlichem Glas sowohl die Bildung von Ag-Sol selbst, wie auch die nebenhergehende Ablagerung von metallischem Silber auf den Gefässwandungen leichter vor sich gehen, als in Gefässen aus Jenaer Glas. Es zeigte sich nun,

[1]) In besonders angestellten Versuchen haben wir uns überzeugt, dass die genannten Stoffe bei der Versuchs- (Zimmer-)temperatur mit $H_2O_2$ chemisch nicht reagieren.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 49 (1908).

Tabelle 5.

| | Adsorption[1] von Benzoesäure % | Zersetzung von $H_2O_2$ % |
|---|---|---|
| Kalzit | 7·2 | 41 |
| Strontianit | 8·2 | 46 |
| Wiltherit | 9·5 | 89 |
| Zerussit | 10·9 | 98 |
| Zoelestin | 4·3 | 33 |
| Baryt | 6·5 | 40 |
| Kalzit | 7·2 | 41 |
| Arragonit | 8·0 | 88 |
| Pyrit | 4·5 | 65 |
| Markassit | 9·8 | 97 |
| Bergkristall | 1·8 | 72 |
| Chalzedon | 7·1 | 99 |
| Graphit | 2·1 | 35 |
| Knochenkohle[2] | 20·2 | 99 |

Tabelle 6.

| | Adsorption von Benzoesäure % | Zersetzung von $H_2O_2$ % |
|---|---|---|
| Gewöhnliches Glas | 2·3 | 80 |
| Jenaer Glas | 1·6 | 48 |

[1] Gerechnet auf den ursprünglichen Gehalt von Benzoesäure (0·1 % in gut gereinigtem Benzin).

[2] Zu allen diesen Versuchen waren die betreffenden Körper fein zerstossen und durch zwei aufeinander folgende Siebe durchgesiebt worden; man war auf diese Weise sicher, dass das durchnittliche Korn aller Pulver sich ziemlich gleich war. Da zu den Versuchen von jedem Stoff eine seinem spezifischen Gewicht proportionale Gewichtsmenge genommen wurde, so kam für jeden Stoff dieselbe aktive Gesamtoberfläche zur Geltung.

Eine Symbasie zwischen Adsorptionskraft und katalytischer Einwirkung auf $H_2O_2$ treffen wir auch in den Versuchen Lemoines [Compt. rend. **162**, 657, (1915)]: Platinschwarz, welches etwa $2^1/_2$ Mol mehr Stickstoff auf sich adsorbierte, als Platinschwamm, katalysierte auch $H_2O_2$ viel energischer. Der Verfasser selbst schreibt allerdings die stärkere katalytische Kraft von Platinschwarz einem höheren Gehalt an Platinhydrür zu, welcher bei der Katalyse als Zwischenprodukt wirken soll.

dass in innen paraffinierten Gefässen weder eine Ablagerung vom metallischem Silber, noch überhaupt eine Reduktion von Silberoxyd stattfinden. Es ist wohl mit Kohlschütter anzunehmen, dass die Reduktion von Silberoxyd nicht in der gesamten Masse der Lösung, sondern nur an den Gefässwandungen geschieht und zwar dank der hier stattfindenden Adsorption. Nach allem, was oben gesagt worden, muss nun auch hier gewöhnliches Glas aktiver sein als Jenaer, und dieses wiederum aktiver als das Paraffin. Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass die Reaktion im paraffinierten Gefäss aus dem Grunde ausblieb, weil die Silberteilchen bei ihrer Bewegung Spuren Paraffin von den Wandungen wegrieben und diese an den Teilchen haften bleibende Paraffinspuren die Reduktion hinderten, so wurde die Lösung aus dem paraffinierten in ein reines Glasgefäss umgegossen und hier weiter mit Wasserstoff behandelt: die Solbildung und die Silberablagerung gingen nun ganz normal vor sich.

---

Die Rolle der Adsorption, als des Hauptfaktors bei der Katalyse, kommt auch in folgenden zwei Reaktionen deutlich zum Vorschein. Die eine davon ist um so interessanter, als sie gewissen enzymatischen Oxydationsprozessen nahesteht: es ist die Oxydation von Alkohol zu Aldehyd durch Benzochinon in Gegenwart von Floridaerde, wobei Chinon zu Hydrochinon reduziert wird. Eine alkoholische Chinonlösung zeigt sofort nach Eintragen von Floridin eine starke Aldehydreaktion mit Silbernitrat, während der Lösung ohne Floridin diese Reaktion vollständig fehlt. Da man hier auch an eine Oxydation von Alkohol durch den im Floridin eingeschlossenen Sauerstoff denken könnte, so war auch die Einwirkung von Floridin auf Alkohol allein, in Abwesenheit von Chinon, geprüft worden: eine Reduktion von Silbernitrat trat auch spurenweise nicht ein. Es lässt sich somit der Prozess nicht anders deuten, als auf die Weise, dass Alkohol und Chinon, dank ihrer gleichmässigen Adsorption von Floridin, nach der Gleichung

$$C_2H_5OH + C_6H_4O_2 = C_2H_4O + C_6H_4(OH)_2$$

miteinander reagieren. Interessant ist es, dass gut gereinigte Knochenkohle diese Reaktion zwar auch, aber in viel schwächerem Grade als das Floridin, bewirkte; ich glaube diesen Unterschied dadurch erklären zu können, dass die Adsorption von Alkohol und Chinon, als „oxophyler" Körper, am Floridin stärker ist als an der Kohle.

Nun hat Wieland[1]) bereits früher die Oxydation von Alkohol

[1]) Ber. **1912**, 984.

durch Chinon in Gegenwart von Palladiummohr beobachtet und sie durch Bildung eines Zwischenprodukts, z. B. $CH_3CH<^{OH}_{PdH}$, erklärt; der ganze Prozess soll dann nach folgendem Schema verlaufen:

$$CH_3CH_2OH + Pd = CH_3CH<^{OH}_{PdH};$$

$$CH_3CH<^{OH}_{PdH} = CH_3CHO + PdH_2;$$

$$PdH_2 + C_6H_4O_2 = C_6H_6O_2 + Pd.$$

Dass in unserem Falle eine Bildung derartiger oder ähnlicher Zwischenprodukte ganz ausgeschlossen ist, lässt sich kaum bezweifeln.

Die zweite Reaktion, bei der die entscheidende Mitwirkung von Adsorption mir ganz unzweideutig zu sein scheint, ist die Spaltung von Hydrazobenzol in Benzollösung zu Azobenzol und Anilin unter der Einwirkung von Floridin. Auch diese Reaktion findet, wie Wieland (loc. cit.) gefunden hat, unter der Einwirkung von Palladiummohr statt und soll nach Wieland in folgenden zwei Stadien verlaufen:

$$C_6H_5NH.NHC_6H_5 + Pd = C_6H_5N:NC_6H_5 + PdH_2;$$
$$C_6H_5NH.NHC_6H_5 + PdH_2 = 2\,C_6H_5NH_2 + Pd.$$

Mit Floridin ist ein ähnlicher Verlauf wohl ausgeschlossen; und es bleibt wiederum als das wahrscheinlichste die Erklärung, dass die Reaktion eine Folge von Adsorption und starker gegenseitiger Annäherung der Hydrazobenzolmoleküle ist, welche dann untereinander nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5NH.NHC_6H_5 = C_6H_5N:NC_6H_5 + 2\,C_6H_5NH_2$$

reagieren[1]).

[1]) Stieglitz und Curme fanden allerdings (Ber. **1913**, 911), dass der Zerfall von Hydrazobenzol in alkoholischer Lösung bei 130° zu Azobenzol und Anilin wie eine monomolekulare Reaktion verläuft, und nehmen daher an, dass primär das Molekül des Hydrazobenzols nach dem Schema zerfällt:

$$C_6H_5NH.NHC_6H_5 = C_6H_5NH_2 + C_6H_5N<;$$

in unseren Bedingungen erscheint mir ein solcher Verlauf sehr unwahrscheinlich.

Es mögen noch einige Worte über die im Text zuletzt mitgeteilte Reaktion gesagt werden. Trägt man etwas Floridin in eine benzolische Lösung von Hydrazobenzol ein, so färbt sich diese sehr schnell rot und hinterlässt beim Abdampfen in Vacuo, neben Hydrazobenzol, viel Azobenzol. Da es als möglich erschien, dass hier Hydrazobenzol durch den im Floridin eingeschlossenen Sauerstoff oxydiert wird, so wurde in folgenden Versuchen Floridin bei 250—300° mehrere Stunden im Wasserstoffstrom erhitzt und darin erkalten gelassen, wonach, unter strengem Luftausschluss, die benzolische Hydrazobenzollösung zugefügt wurde: die Bildung von Azobenzol, schon nach der Rotfärbung der Lösung merklich, ging ungehindert vor sich. Das Anilin konnte in den wässerigen Auszügen der mit Floridin behandelten Lösung leicht nachgewiesen werden.

Zum Schluss sei noch eine katalytische Reaktion erwähnt, wo die Bedeutung der Adsorption klar zutage tritt. Es ist bekannt, dass bei der pyrogenetischen Zersetzung von Toluol dieses sich zum Teil zu Benzol und Xylol umlagert. Der intime Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht aufgeklärt; die Bruttogleichung wird aber wohl die sein:

$$2\,C_7H_8 = C_6H_6 + C_8H_{10}\,.$$

Da hier somit jedenfalls der Zusammentritt je zweier Moleküle Toluol zum Zustandekommen der Reaktion nötig ist, so ist anzunehmen, dass die Adsorption hier fördernd wirken muss, und, da Toluol karbophil ist, so ist zu erwarten, dass Kohle besonders wirksam sein wird. Es stellte sich denn tatsächlich heraus, dass die Reaktion beim Durchleiten von Toluoldämpfen über aktivierter Kohle bereits bei etwa 350° beginnt, während mit Floridaerde, die oxophil ist und Toluol viel schwächer adsorbiert, selbst bei 400° keine Benzolbildung zu konstatieren war.

---

Es sei mir noch erlaubt einige kurze Betrachtungen an das hier Mitgeteilte anzuschliessen. Das Zustandekommen der heterogenen Katalyse wird bekanntlich im allgemeinen auf zweierlei Weise gedeutet: durch Adsorption oder durch chemische Zwischenreaktionen. Die hier beschriebenen Fälle der heterogenen Katalyse lassen, wie ich glaube, nur die erste Erklärungsweise zu. Es erscheint mir daher als überflüssig und methodologisch nicht richtig, für dieselben Reaktionen, nur unter Anwendung anderer Katalysatoren, spezielle chemische Zwischenreaktionen anzunehmen, so lange dazu keine direkt zwingenden Gründe vorliegen. Aber abgesehen davon möchte ich noch auf einen Umstand hinweisen: auf den grösseren pragmatischen oder heuristischen Wert der Adsorptionstheorie der heterogenen Katalyse gegenüber der Theorie der Zwischenreaktionen. Die letztere hat bisher nicht die Rolle einer Führerin beim Studium der heterogenen Katalyse gespielt: werden ja die betreffenden Zwischenreaktionen stets post hoc aufgestellt; und es sieht nicht gerade danach aus, als ob diese Sachlage sich in der nächsten Zukunft ändern würde. Anders, glaube ich, verspricht es die Adsorptionstheorie, da sie die heterogene Katalyse mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften der reagierenden Stoffe einerseits, des Katalysators andererseits in Zusammenhang bringt. Die in vorliegender Arbeit mitgeteilen Resultate sind natürlich noch äusserst bescheiden. Immerhin zeigen sie, dass es in einigen Fällen möglich war, den Gang der katalytischen Reaktion gewissermassen vorherzusehen.

Die der Adsorption zugrunde liegende physiko-chemische Attraktionskraft kann, wie ich glaube, auch zur Erklärung solcher katalytischen Reaktionen herangezogen werden, wo es nicht auf das Zusammentreffen von zwei oder mehrerer Moleküle ankommt, sondern wo der Prozess an einzelnen Molekülen vor sich geht, wie z. B. die bekannte, besonders eingehend von Ipatjew studierte Reaktion der Spaltung von Alkoholen zu Olefinen und Wasser. Es ist z. B. sehr plausibel, dass die Spaltung von Äthylalkohol zu Äthylen und Wasser durch Aluminiumoxyd bzw. roten Phosphor aus dem Grunde beschleunigt wird, weil das erstere auf die sich bildenden Wassermoleküle, Phosphor auf die Äthylenmoleküle anziehend wirkt. Es braucht aber durchaus nicht angenommen zu werden, dass dabei echte, chemische Hydrate von Aluminiumoxyd gebildet werden; sind ja entsprechende Verbindungen von Phosphor mit Äthylen nicht bekannt. Es scheint mir zweckmässiger, von nicht stöchiometrischen Adsorptionsverbindungen von Tonerde mit Wasser bzw. von Phosphor mit Äthylen zu sprechen. Die leichte Löslichkeit des Phosphors in Kohlenwasserstoffen spricht ja dafür, dass es eine bedeutende adsorptive Kraft gegenüber diesen besitzt.

Baku, Universitätslaboratorium.

# Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. VII.

## Die Manganatreduktion durch Formaldehyd.

Von

**Josef Holluta.**

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 9. 23.)

Wie bereits in der V. Arbeit dieser Reihe[1]) ausgeführt wurde, ergab sich, dass bei niedrigen Alkalitäten die Hydroxylionen die Geschwindigkeit der Manganatreduktion durch Formiat dahingehend beeinflussen, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktion verkehrt proportional der Quadratwurzel der Hydroxylionenkonzentration sich ändern. Dieses Resultat wurde in 4 Versuchen erhalten und stellt eine Bestätigung der Anschauung vor, nach der nicht das Manganat selbst, sondern von diesem abgespaltener, atomarer Sauerstoff die Oxydation bewirkt. Da bei der Manganatreduktion durch Formiat sich bei hohen Alkalitäten eine Beschleunigung der Reaktion durch Hydroxylionen feststellen liess, ergab sich dieses Resultat störungsfrei nur bei Hydroxylionenkonzentrationen unter 0·2 Mole im Liter.

Es schien nun von besonderem Interesse zu ermitteln, ob auch bei Anwendung anderer Reduktionsmittel sich dieselbe Gesetzmässigkeit ergibt und ob sich vielleicht dieser Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskoeffizienten, Hydroxylionenkonzentration und Druck des

[1]) Holluta, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 276 (1923).

abgespaltenen Sauerstoffes in höherem Ausmasse beobachten liesse. Die vorliegende Arbeit hat nun den Zweck die Manganatreduktion durch Formaldehyd zu untersuchen und insbesondere den Hydroxylioneneinfluss auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion kennen zu lernen.

Auch noch in anderer Hinsicht versprach die Untersuchung dieser Reaktion interessante Ergebnisse zu liefern. Es war nämlich von vornehinein zu vermuten, dass die Oxydation des Formaldehyds zu Karbonat nicht direkt erfolgt, sondern dass vielmehr intermediär Formiationen gebildet werden, die dann ihrerseits ebenfalls durch das Manganat weiter oxydiert werden. Durch Vorversuche konnte diese Vermutung bestätigt werden. Es zeigte sich zunächst, dass bei einer Konzentration von 0·002 Molen Manganat und 0·001 Mol Formaldehyd im Liter die Reaktion sehr rasch bis zur Erreichung der Hälfte des Gesamtumsatzes verläuft. Dann setzt eine nur viel langsamer ablaufende Folgereaktion ein, während welcher das restliche Manganat zu Mangansuperoxydhydrat reduziert wird.

Wenn daher im obigen Versuch nach Verbrauch von ungefähr 0·001 Mol Manganat der Überschuss des Oxydationsmittels unmessbar rasch auf geeignete Weise entfernt werden konnte, so mussten sich, wenn tatsächlich während der ersten Periode des Gesamtvorgangs Formiationen gebildet werden, diese dann in grösserer Menge am günstigsten nachweisen lassen.

Um dies zu prüfen, wurden daher gleiche Raumteile von Lösungen, die 0·004 Mole Natriummanganat bzw. 0·002 Mole Formaldehyd im Liter enthielten, zusammengebracht und nach einigen Minuten, bis die Reaktion deutlich langsamer zu werden begann, in neutrale Manganosulfatlösung einfliessen gelassen. Nach schwachem Erwärmen wurde vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat filtriert und nun konnte tatsächlich mit Hilfe seiner bekannten Reaktionen mit Silbernitrat, Bleiazetat und Ferrichlorid das gebildete Formiat in der klaren Lösung nachgewiesen werden.

Dieses Resultat war bereits geeignet als Arbeitsgrundlage für die weiteren Untersuchungen zu dienen. Was den Verlauf der Reaktion anbetrifft, waren jetzt zwei Fälle möglich. Entweder wurde der ganze vorhandene Formaldehyd unter intermediärer Bildung von Formiationen oxydiert oder es verlief nebenher noch eine Reaktion, während welcher eine direkte Oxydation des Formaldehyds unmittelbar zu Karbonat erfolgte. Dies konnten nur kinetische Messungen entscheiden, bei welchen die Gesamtreaktion als Folgereaktion behandelt und aufgeklärt werden musste.

Dass tatsächlich aller Formaldehyd bei normalem Reaktionsverlauf zu Karbonat oxydiert wurde, ergaben einige Versuche, bei denen die zur vollständigen Formaldehydoxydation notwendige Manganatmenge bestimmt wurde. Es ergab sich stets, dass zwei Mole Manganat dazu erforderlich sind, um ein Mol Formaldehyd vollständig zu oxydieren. Nur bei überschüssigem Formaldehyd und übermässig langer Reaktionsdauer zeigte es sich, dass in geringem Ausmasse auch Mangansuperoxydhydrat durch ersteren weiter reduziert wurde. Da jedoch die Reaktionsdauer der kinetischen Versuche infolge der hohen Geschwindigkeit der Formaldehyd-Manganatreaktion stets eine verhältnismässig kurze ist, die Weiterreduktion des Mangansuperoxydhydrates jedoch nur ganz ausserordentlich langsam erfolgt, so kommt letztere als störender Umstand nicht in Frage.

Aus dem bis nun Gesagten ergibt sich zunächst, dass die Bruttogleichung der Reaktion Manganat-Formaldehyd folgendermassen zu formulieren ist:

$$2\,MnO_4'' + HCHO = 2\,MnO_2 + CO_3'' + 2\,OH'. \qquad (1)$$

Diese Gleichung ist zumindest in die beiden Teilgleichungen:

$MnO_4'' + HCHO = MnO_2 + HCO_2' + OH'$ sehr rasch, aber messbar (2)

und

$MnO_4'' + HCO_2' = MnO_2 + CO_3'' + OH'$ sehr langsam (3)

zu zerlegen, wobei nicht berücksichtigt ist, dass das als Endprodukt der Manganatreduktion in alkalischer Lösung sich bildende vierwertige Mangan stets hydratartige Verbindungen bildet. An dem stöchiometrischen Verhältnis des Manganats zum Formaldehyd vermag dies nichts zu ändern.

## Die Reaktionsordnung und der Einfluss der Konzentration der Reaktionsteilnehmer auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist die Bestimmung der Ordnung der gemessenen Teilreaktion eines der wichtigsten Hilfsmittel. Da bei unserer Reaktion eine Folgewirkung zu erwarten ist, so führt in dieser Beziehung am besten die von van't Hoff angegebene Methode zum Ziele. Sie gestattet es die Reaktionsgeschwindigkeiten zu Beginn der Reaktion, wo in unserem Falle alle später störenden Momente noch am wenigsten wirksam sind, zur Bestimmung der Reaktionsordnung heranzuziehen.

Infolge des grossen Unterschiedes zwischen den Geschwindigkeiten der Reaktionen (2) und (3) sind der Berechnung der Reaktionsordnung

die stöchiometrischen Verhältnisse der Gleichung (2) zugrunde zu legen. Es sind jedoch auch bei Anwendung der stöchiometrischen Verhältnisse der Gleichung (3) keine grossen Störungen zu erwarten, da nur geringe Umsatzprozente in Betracht gezogen werden müssen. Gerade darauf beruht ein häufig sehr wenig beachteter Vorteil der van't Hoffschen Methode gegenüber den anderen gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung, da alle diese mehr oder weniger von dem tatsächlichen Zutreffen der der Berechnung zugrunde gelegten stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer abhängen.

Bei den nun folgenden Versuchen wurde sowohl die Gesamtreaktionsordnung, als auch die der einzelnen Reaktionsteilnehmer bestimmt. Zur Berechnung dienten in jedem Fall zwei voneinander unabhängig angestellte Versuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen. Die Grösse der letzteren findet sich im Verein mit den Versuchsresultaten in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

| Versuch Nr. | Mole im Liter: | | $OH'$-ionenkonzentration | Reaktionsordnung |
|---|---|---|---|---|
| | $MnO_4''$ | $HCHO$ | | |
| 1 | 0·001 | 0·001 | 0·20 | 2·04 |
| 2 | 0·002 | 0·002 | 0·20 | |
| 3 | 0·001 | 0·001 | 0·20 | 1·10 |
| 4 | 0·002 | 0·001 | 0·20 | |
| 5 | 0·002 | 0·001 | 0·20 | 0·99 |
| 6 | 0·002 | 0·002 | 0·20 | |

Die Resultate dieser Versuche zeigen einwandfrei, dass sich am Beginn des Prozesses ein Mol Manganat und ein Mol Formaldehyd an der gemessenen Reaktion beteiligen, die daher als bimolekulare anzusprechen ist. Die hier gemessene Reaktion wird durch Gleichung (2) beschrieben. Wie ersichtlich, führt auch dieses Resultat zur Bestätigung des stufenweisen Reaktionsverlaufes d. i. der intermediären Formiatbildung.

Um den Reaktionsverlauf noch weiter aufzuklären, wurden kinetische Versuche mit jeweils verschiedenen Anfangskonzentrationen durchgeführt. Diese sind auch geeignet den Einfluss der Reaktionsteilnehmer auf die Geschwindigkeit der Reaktion festzulegen. Definitionsgemäss müssen bei solchen Versuchen die Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung, abgesehen von störenden Einflüssen in jedem Versuch unabhängig von der Anfangskonzentration der Reaktionsteilnehmer die gleichen numerischen Werte haben.

Während jedoch bei den Versuchen 1 bis 6 Störungen durch unrichtig gewählte stöchiometrische Verhältnisse und durch den Ablauf der Folgereaktion nicht zu erwarten waren, ist bei den nun folgenden Versuchen gerade das Gegenteil der Fall. Tritt eine Folgewirkung unter intermediärer Formiatbildung tatsächlich ein und erfolgt die Oxydation der Formiationen durch Manganat langsamer als die des Formaldehyds, so muss sich folgendes beobachten lassen:

Die Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung einstufig gerechnet unter Zugrundelegung der stöchiometrischen Verhältnisse der Gleichung (2), müssen im Laufe eines Versuches ansteigende Werte ergeben, da neben der in Betracht gezogenen Reaktion noch die Folgereaktion verläuft, was einen vermehrten Umsatz bedeutet, der sich in der angegebenen Weise äussern muss.

Die gleichfalls bimolekular einstufig, jedoch unter Zugrundelegung der stöchiometrischen Verhältnisse der Gleichung (1) berechneten Geschwindigkeitskonstanten müssen sinkende Tendenz im Laufe eines Versuches ergeben. Dies ist begründet in dem Geschwindigkeitsverhältnisse der beiden Teilreaktionen.

Die Resultate der diesbezüglichen Versuche sind in den Tabellen 2 bis 6 angeführt. Aus Raumersparungsrücksichten wurden nur Zeit- und Geschwindigkeitskonstantenwerte aufgenommen, unter $K_1$ stehen die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, berechnet aus dem Manganatumsatz, unter $K_2$ die zweiter Ordnung, gerechnet unter Zugrundelegung der stöchiometrischen Verhältnisse von Gleichung (1) und schliesslich unter $K_2'$ die bimolekular einstufig gerechneten Geschwindigkeitskoeffizienten, die unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Verhältnisse von Gleichung (2) erhalten wurden.

Tabelle 2. Versuch Nr. 7.

0·001 Mol $Na_2MnO_4$, 0·0005 Mole $HCHO$.

| $\vartheta$ | $K_1$ | $K_2$ | $K_2'$ |
|---|---|---|---|
| 1·0 | 0·0984 | 515 | 638 |
| 2·0 | 0·0830 | 464 | 618 |
| 3·0 | 0·0708 | 392 | 640 |
| 4·0 | 0·0595 | 365 | 646 |
| 5·0 | 0·0523 | 330 | 686 |
| 6·0 | 0·0466 | 301 | 757 |
| 8·0 | 0·0370 | 245 | 895 |
| 10·0 | 0·0304 | 203 | — |
| 15·0 | 0·0219 | 151 | — |
| 20·0 | 0·0165 | 114 | — |
| 30·0 | 0·0113 | 79 | — |

Tabelle 3. Versuch Nr. 8.
0·001 Mol $Na_2MnO_4$, 0·001 Mol *HCHO*.

| $\vartheta$ | $K_1$ | $K_2$ | $K_2'$ |
|---|---|---|---|
| 1·17 | 0·230 | 614 | 733 |
| 1·75 | 0·198 | 544 | 699 |
| 2·17 | 0·185 | 548 | 699 |
| 3·0 | 0·162 | 472 | 687 |
| 4·0 | 0·146 | 432 | 688 |
| 5·0 | 0·129 | 400 | 688 |
| 6·0 | 0·121 | 382 | 719 |
| 8·0 | 0·105 | 342 | 732 |
| 10·0 | 0·093 | 313 | 756 |
| 15·0 | 0·075 | 263 | 829 |
| 20·0 | 0·067 | 243 | 1120 |
| 30·0 | 0·060 | 230 | 2036 |

Tabelle 4. Versuch Nr. 9.
0·002 Mole $Na_2MnO_4$, 0·0005 Mole *HCHO*.

| $\vartheta$ | $K_1$ | $K_2$ | $K_2'$ |
|---|---|---|---|
| 0·5 | 0·0448 | 218 | 218 |
| 1·5 | 0·0591 | 343 | 397 |
| 2·0 | 0·0471 | 280 | 440 |
| 3·0 | 0·0388 | 245 | 577 |
| 5·0 | 0·0251 | 163 | — |
| 10·0 | 0·0136 | 91 | — |
| 15·0 | 0·0094 | 65 | — |
| 20·0 | 0·0071 | 49 | — |

Tabelle 5. Versuch Nr. 10.
0·002 Mole $Na_2MnO_4$, 0·001 Mol *HCHO*.

| $\vartheta$ | $K_1$ | $K_2$ | $K_2'$ |
|---|---|---|---|
| 0·5 | 0·243 | 645 | 776 |
| 1·0 | 0·170 | 480 | 655 |
| 1·5 | 0·142 | 422 | 719 |
| 2·0 | 0·119 | 365 | 655 |
| 2·5 | 0·104 | 309 | 852 |
| 3·0 | 0·092 | 296 | 733 |
| 4·0 | 0·074 | 234 | 980 |
| 5·0 | 0·061 | 205 | — |
| 7·0 | 0·047 | 160 | — |
| 10·0 | 0·033 | 114 | — |
| 20·0 | 0·017 | 60 | — |
| 30·0 | 0·012 | 48 | — |

Tabelle 6. Versuch Nr. 11.
0·002 Mole $Na_2MnO_4$, 0·002 Mole $HCHO$.

| $\vartheta$ | $K_1$ | $K_2$ | $K_2'$ |
|---|---|---|---|
| 0·5 | 0·2810 | 564 | 653 |
| 1·0 | 0·2735 | 484 | 668 |
| 1·5 | 0·2785 | 484 | 711 |
| 2·0 | 0·2677 | 468 | 776 |
| 2·5 | 0·2485 | 440 | 800 |
| 3·0 | 0·2330 | 416 | 830 |
| 4·0 | 0·2122 | 388 | 930 |
| 5·0 | 0·1913 | 356 | 982 |
| 6·0 | 0·1781 | 336 | 1109 |
| 8·0 | 0·1635 | 316 | 1455 |
| 10·0 | 0·1676 | 336 | 2783 |

Die Berechnung der verschiedenen Geschwindigkeitskoeffizienten bedarf nun näherer Erläuterungen, welche im Folgenden unter Zugrundelegung der Versuchsbedingungen des Versuches 7 gegeben werden sollen. In diesem Falle sind die Anfangskonzentrationen 0·001 Mole Natriummanganat und 0·0005 Mole Formaldehyd. Die Hydroxylionenkonzentration ist in diesem Falle wie auch in allen übrigen Versuchen obiger Serie 0·2 Mole im Liter, die Versuchstemperatur 14·2°. Gemessen wird die Konzentrationsänderung des Manganates. Die Äquivalentkonzentrationen sind unter Zugrundelegung der stöchiometrischen Verhältnisse von Gleichung (1) 0·0005 Äquivalente Manganat und Formaldehyd, bezogen auf die durch Gleichung (2) gegebenen Verhältnisse die gleichen wie die Molenkonzentrationen.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten $K_2$, die der ersten Annahme entsprechen, berechnen sich daher nach der Gleichung:

$$K_2 = \frac{1}{\vartheta} \cdot \frac{x}{a \cdot (a - x)}. \qquad (2)$$

Die Konzentrationsänderungen werden in ccm normalhundertel Natriumthiosulfatlösung gemessen und müssen daher, um in Äquivalenten pro Zeiteinheit ausgedrückte Geschwindigkeitskoeffizienten zu bekommen und um in Betracht zu ziehen, dass das in saurer Lösung mittitrierte Mangansuperoxydhydrat in alkalischer Lösung unter den Versuchsbedingungen das Endprodukt der Manganatreduktion vorstellt, umgerechnet werden. Bei der Titration des gleichen Volums einer 0·001 molekularnormalen Manganatlösung wie es später dem Reaktionsgemisch zur Messung des Fortschrittes der Reaktion stets entnommen wurde, wurden 19·90 ccm Titerlösung verbraucht. Der in diesen enthaltene Oxydationswert des Mangansuperoxyds ist 9·95 ccm. Dieser

Betrag ist daher von jedem gemessenen $(a - x)$-Wert abzuziehen, worauf sich dann die, in Gleichung (4) einzusetzenden $(a - x)$-Werte ergeben. Die aus den erstgenannten Werten gerechneten $x$-Werte bleiben von dieser Umrechnung unberührt.

Als Anfangswert $a$ ergibt sich daher der Wert 9·95 ccm. Dieser entspricht der Anfangskonzentration von 0·0005 Äquivalenten Natriummanganat und Formaldehyd. Um daher in Äquivalenten ausgedrückte Konzentrationswerte zu erhalten, ist jeder, in ccm ausgedrückte, in Gleichung (4) einzusetzende Wert mit dem Faktor $\frac{0{\cdot}0005}{9{\cdot}95}$ zu multiplizieren. Geschieht dies, so erhalten wir:

$$K_2 = \frac{1}{\vartheta} \cdot \frac{x}{0{\cdot}0005 \cdot (a - x)} = \frac{2000 \cdot x}{\vartheta \cdot (a - x)}, \tag{5}$$

nach welcher Gleichung die $K_2$-Werte in Tabelle 2 berechnet sind.

Die Gleichung, von der man bei Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten $K_2'$ auszugehen hat, lautet:

$$K_2' = \frac{1}{(a - b) \cdot \vartheta} \cdot \ln \frac{b \cdot (a - x)}{a \cdot (b - x)}. \tag{6}$$

In dieser Gleichung ist $a$ die Anfangskonzentration des Manganats, $b$ die des Formaldehyds. Wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, ist in diesem Falle $a = 2\,b$. Gleichung (6) vereinfacht sich daher zunächst in:

$$K_2' = \frac{1}{b \cdot \vartheta} \cdot \ln \frac{(a - x)}{2 \cdot (b - x)}.$$

Auch in diesem Falle werden alle in Betracht kommenden Grössen in ccm norm. $^1/_{100}$ Natriumthiosulfatlösung gemessen. Wenn also nach dem obigen $a$ gleich 9·95 ccm zu setzen ist, so erhalten wir für $b$ den Wert 4·98 ccm. Für den Umrechnungsfaktor $f$ ergibt sich daher der Wert $\frac{4{\cdot}98}{0{\cdot}0005}$. Führen wir diesen Wert in die letzte Gleichung ein, so erhalten wir:

$$K_2' = \frac{4605}{\vartheta} \cdot \log \frac{(a - x)}{2 \cdot (b - x)}, \tag{7}$$

jene Gleichung, die der Berechnung der in der Tabelle 2 unter $K_2'$ angegebenen Werte zugrunde liegt.

Auf eine ganz analoge Weise wurden in den Versuchen 7 bis 11 stets zunächst die Geschwindigkeitsgleichungen zur Berechnung von $K_2$ und $K_2'$ gewonnen. Sie sind alle spezielle Fälle entweder von

Gleichung (4) oder von Gleichung (6). Die Berechnung von $K_1$ erfolgte nach der Gleichung:

$$K = \frac{1}{\vartheta} \cdot \log \frac{a}{(a-x)} \cdot \tag{8}$$

Die in den Tabellen angegebenen $K_1$-Werte sind also nicht die wahren Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung. Um zu diesen zu gelangen, müsste man noch durch den Umrechnungsfaktor von natürlichen auf Briggsche Logarithmen, nämlich 0·4343 dividieren.

Die Durchführung der Versuche selbst erfolgte auf die bereits in den früheren Arbeiten dieser Reihe mehrfach beschriebene Art und Weise. Verwendet zur Herstellung der Standardlösungen wurden nur chemisch reine Präparate von Merck und de Haën. Der Formaldehyd wurde aus 40% igen methylalkoholhältigen Formalinlösungen durch fraktionierte Destillation hergestellt. Er zeigte bei der Analyse noch einen Gehalt von 0·03% Methylalkohol, der ohne weiteres für die kinetischen Versuche zu vernachlässigen ist.

Was nun die Versuchsresultate anbelangt, so zeigen alle in den Tabellen verzeichneten Versuche die charakteristischen Merkmale bimolekular zweistufig verlaufender Reaktionen, nämlich das Ansteigen der $K_2'$- und das Sinken der $K_2$-Werte. Mit Ausnahme des Versuches 9 sieht man ferner, wie in allen Versuchen die Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung nahezu die gleichen numerischen Werte aufweisen.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung zeigen eine viel stärker ausgeprägte sinkende Tendenz während eines Versuches wie die entsprechenden $K_2$-Werte. Weiter steigen ihre numerischen Werte direkt proportional der verwendeten Anfangskonzentration des Formaldehyds an.

Diese in den beiden letzten Absätzen angeführten Tatsachen bestätigen ebenfalls das Resultat der Versuche 1 bis 6. Es folgt nämlich aus ihnen, dass die in der ersten Phase des Gesamtprozesses verlaufende gemessene Reaktion zweiter Ordnung ist und dass sich an derselben je ein Mol Manganat und ein Mol Formaldehyd beteiligen.

Auffallend klein ist der Einfluss der Anfangskonzentration der Reaktionsteilnehmer auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Wie ersichtlich, beeinflusst eine Erhöhung der Manganatkonzentration die Geschwindigkeitskoeffizienten überhaupt nicht, während eine solche der Formaldehydkonzentration nur von einer geringen Erhöhung der numerischen Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung begleitet ist. Dies bedeutet einen Unterschied gegenüber den bis jetzt

untersuchten Reaktionen, bei welchen Formiat als Reduktionsmittel wirksam war, und ist im Einklang mit den modernen Anschauungen über Störungen dieser Art wohl darauf zurückzuführen, dass der Formaldehyd als Nichtelektrolyt in Reaktion tritt. Die Ausnahmestellung des Versuches 9 deutet auf weitgehende Störungen bei Gegenwart von überschüssigem Manganat. Da für die Ermittlung ihrer Ursache die angewandte Untersuchungsmethode nicht geeignet ist, so soll darüber später berichtet werden.

Wie bereits erwähnt, sind die Geschwindigkeitsunterschiede zwischen der Manganatreduktion durch Formaldehyd und durch Formiat unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ziemlich erheblich zu nennen. Es ist daher zu vermuten, dass, falls keine direkte Oxydation des Formaldehyds zu Karbonat erfolgt, der ansteigende Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung, die unter Zugrundelegung der stöchiometrischen Verhältnisse der Gleichung (2) berechnet sind, immer weiter und weiter zurückgeht, je höher der Formaldehydüberschuss gewählt wird. Aus den bisher erhaltenen Resultaten lässt sich abschätzen, dass bereits bei einem fünffachen Formaldehydüberschuss der ansteigende Gang der $K_2'$-Werte fast vollständig zurückgegangen sein muss.

Tabelle 7.

| Versuchs-Nr. | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{HCHO}$ in Molen | 0·002 | 0·003 | 0·004 | 0·006 | 0·008 | 0·01 |
| $\vartheta$ in Minuten | $K_2'$ | | | | | |
| 0·32 | — | — | — | — | 958 | — |
| 0·42 | — | — | — | 525 | — | 729 |
| 0·50 | 776 | 805 | 879 | — | — | — |
| 0·77 | — | — | — | — | 753 | — |
| 0·84 | — | — | — | 750 | — | 683 |
| 1·00 | 905 | 849 | 798 | — | — | — |
| 1·17 | — | — | — | — | 811 | — |
| 1·25 | — | — | — | 872 | — | 719 |
| 1·50 | 996 | 968 | 864 | — | — | — |
| 2·00 | 1067 | 948 | 878 | — | — | — |
| 2·50 | 1185 | 936 | 931 | — | — | — |
| 3·00 | 1270 | 967 | 1213 | — | — | — |
| 4·00 | 1590 | 1127 | — | — | — | — |
| 5·00 | 2048 | — | — | — | — | — |
| 8·00 | 4519 | — | — | — | — | — |
| 10·00 | 10935 | — | — | — | — | — |

Zu diesem Zwecke und zur Feststellung des Formaldehydeinflusses wurden die in vorstehender Tabelle angeführten Versuche durchgeführt.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten erfolgte, wie bereits erwähnt, auf Grundlage der stöchiometrischen Verhältnisse, wie sie sich aus Gleichung (2) ergeben. Die Geschwindigkeitsgleichungen, die aus Gleichung (6) abzuleiten sind, sind für jeden Versuch aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich.

Versuch Nr. 12: $K_2' = \frac{1}{\vartheta} \cdot \frac{500 \cdot x}{(a-x)}$

Versuch Nr. 13: $K_2' = \frac{2303}{\vartheta} \cdot \log \frac{(a-x)}{1{\cdot}5 \cdot (b-x)}$

Versuch Nr. 14: $K_2' = \frac{1152}{\vartheta} \cdot \log \frac{(a-x)}{2 \cdot (b-x)}$

Versuch Nr. 15: $K_2' = \frac{576}{\vartheta} \cdot \log \frac{(a-x)}{3 \cdot (b-x)}$

Versuch Nr. 16: $K_2' = \frac{383{\cdot}8}{\vartheta} \cdot \log \frac{(a-x)}{4 \cdot (b-x)}$

Versuch Nr. 17: $K_2' = \frac{287{\cdot}8}{\vartheta} \cdot \log \frac{(a-x)}{5 \cdot (b-x)}$

Die erhaltenen Versuchsresultate bestätigen tatsächlich die oben ausgesprochene Vermutung. Der ansteigende Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten verschwindet bereits im Versuche 16 bei einer Formaldehydkonzentration von 0·008 Molen im Liter, also bei vierfachem Überschuss. Auch dieses Resultat spricht dafür, dass die stufenweise Oxydation des Formaldehydes — ohne nennenswerte Störung durch eine direkte Oxydation bis zum Karbonat — erfolgt.

### Der Einfluss der Hydroxylionenkonzentration.

Die nun folgenden Versuche wurden unternommen, um festzustellen, in welcher Weise die Hydroxylionenkonzentration die Geschwindigkeit unserer Reaktion beeinflusst. Vorversuche hatten ergeben, dass bei der Manganatreduktion durch Formaldehyd die verzögernde Wirkung der Hydroxylionen viel weiter geht, als es bei der Reaktion Manganat—Formiat beobachtet werden konnte. Es zeigte sich nämlich, dass noch bei Alkalitäten von 1·0 Molen im Liter eine Verzögerung durch Hydroxylionen eintrat, während eine solche bei der Manganat—Formiatreaktion nur bis zu einer Alkalität von 0·3 Molen im Liter zu beobachten war.

Bei gleicher Alkalität verläuft, wie die bisher durchgeführten Versuche zeigen, die Manganatreduktion durch Formaldehyd mehr als 700 mal so rasch als die durch Formiat. Aus diesem Grunde wurden

die auf Grundlage der stöchiometrischen Verhältnisse von Gleichung (2) bimolekular einstufig gerechneten Geschwindigkeitskoeffizienten zu den weiteren Berechnungen herangezogen, da anzunehmen war, dass dieselben, zumindest am Beginn der Reaktion, nicht allzusehr von den wahren Geschwindigkeitskoeffizienten der Formaldehydoxydation durch Manganat abweichen würden. Neben diesen Geschwindigkeitskoeffizienten wurden auch auf gleiche Art nur unter Zugrundelegung der stöchiometrischen Verhältnisse von Gleichung (1) die in den Tabellen unter $K_2$ stehenden Werte berechnet. Die Berechnung der erstgenannten Geschwindigkeitskoeffizienten erfolgte nach der Gleichung:

$$K_2' = \frac{2303}{\vartheta} \cdot \log \frac{(a-x)}{2 \cdot (b-x)}, \tag{9}$$

während die letztgenannten nach der Gleichung:

$$K_2 = \frac{1000 \cdot x}{\vartheta\,(a-x)} \tag{10}$$

berechnet wurden. Wie bereits früher, so sind auch in diesen beiden Gleichungen die Grössen $x$, $(a-x)$ und $(b-x)$ in ccm norm. $^1/_{100}$ Natriumthiosulfat einzusetzen, die Werte von $K_2$ bzw. $K_2'$ ergeben sich daraus in Molen bzw. Äquivalenten im Liter ausgedrückt.

In Tabelle 8 finden sich aus Raumersparungsrücksichten bloss die Zeiten und die dazugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten angegeben. Auch bei diesen Versuchen ist, wie die Tabelle zeigt, ebenso wie bei den bereits früher durchgeführten Versuchen zunächst eine sinkende Tendenz der $K_2$- und eine steigende Tendenz der $K_2'$-Werte festzustellen.

Aus dem letztgenannten Grunde wurden zur Mittelwertbildung nur jene Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten herangezogen, die sich um weniger als 20% voneinander unterschieden, die letzten Werte wurden daher stets nicht berücksichtigt. In ihnen äussert sich ja schon deutlich der störende Einfluss der inzwischen verlaufenden Folgereaktion, der Manganatreduktion durch das im Reaktionsvolumen bereits in grösserer Menge vorhandene Formiat. Diese so gewonnenen Mittelwerte sind in erster Annäherung geeignet, den Hydroxylionenein fluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion festzulegen, da bei allen Versuchen stets nur die Hydroxylionenkonzentration unter sonst vollkommen gleich gehaltenen Versuchsbedingungen geändert wurde.

Zur Feststellung, ob zwischen Alkalität und Reaktionsgeschwindigkeit ein gleicher funktionaler Zusammenhang besteht, wie er bei der Manganat—Formiatreaktion beobachtet werden konnte, wurden nun zunächst die Quadratwurzeln aus den in jedem Versuche vorhandenen

Tabelle 8.

0·002 Mole $Na_2MnO_4$, 0·001 Mole $HCHO$, $n$ Mole $NaOH$, $t = 14{\cdot}2°$.

Tabelle 8.

0·002 Mole $Na_2MnO_4$, 0·001 Mole $HCHO$, $n$ Mole $NaOH$, $t = 14{\cdot}2°$.

| Versuchs-Nr. | 18 | | 19 | | 20 | | 21 | | 22 | | 23 | | 24 | | 25 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0·1 | | 0·2 | | 0·3 | | 0·4 | | 0·5 | | 0·6 | | 0·8 | | 1·0 | |
| $\vartheta$ in Minuten | $K_2$ | $K_2'$ | $K_2$ | $K_2'$ | $K_2$ | $K_2'$ | $K_2$ | $K_2'$ | $K_2$ | $K_2'$ | $K_2$ | $K_2'$ | $K_2$ | $K_2'$ | $K_2$ | $K_2'$ |
| 0·5 | 434 | 590 | 540 | 642 | 457 | 518 | 315 | 343 | 293 | 317 | 267 | 287 | 220 | 288 | 206 | 217 |
| 1·0 | 488 | 670 | 479 | 659 | 410 | 529 | 341 | 412 | 298 | 354 | 253 | 291 | 223 | 253 | 202 | 226 |
| 1·5 | 480 | 849 | 412 | 624 | 353 | 548 | 298 | 396 | 274 | 354 | 244 | 304 | 207 | 248 | 187 | 219 |
| 2·0 | 430 | 982 | 366 | 659 | 341 | 572 | 282 | 415 | 244 | 345 | 235 | 300 | 197 | 252 | 175 | 215 |
| 2·5 | 399 | 1566 | 323 | 661 | 299 | 531 | 252 | 396 | 240 | 366 | 211 | 300 | 185 | 248 | 169 | 221 |
| 3·0 | 351 | — | 292 | 699 | 276 | 580 | 238 | 418 | 224 | 371 | 195 | 287 | 178 | 249 | 162 | 226 |
| 4·0 | 299 | — | 252 | 1598 | 231 | 879 | 213 | 476 | 200 | 401 | 182 | 325 | 161 | 257 | 150 | 229 |
| 5·0 | — | — | 211 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 6·0 | 197 | — | — | — | 181 | — | 165 | 712 | 158 | 492 | — | — | 132 | 280 | 126 | 239 |
| 7·0 | — | — | 160 | — | — | — | — | — | — | — | 131 | 360 | — | — | — | — |
| 10·0 | 128 | — | 116 | — | 119 | — | 106 | — | 108 | — | 100 | — | 98 | — | 95 | 308 |
| 20·0 | 69 | — | 60 | — | 63 | — | 58 | — | 63 | — | 56 | — | 59 | — | 57 | — |
| 30·0 | — | — | 42 | — | 41 | — | 40 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 40·0 | 37 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 30 | — | 30 | — | 31 | — |
| 50·0 | — | — | 26 | — | 27 | — | — | — | 28 | — | — | — | — | — | — | — |
| 60·0 | — | — | — | — | — | — | 21 | — | — | — | — | — | 21 | — | — | — |
| 80·0 | 20 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 18 | — |
| 90·0 | — | — | — | — | — | — | — | — | 14 | — | 13 | — | — | — | — | — |
| 110·0 | — | — | 17 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 160·0 | 11 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 190·0 | — | — | — | — | — | — | 8 | — | — | — | — | — | 7 | — | — | — |
| 246·0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1018·0 | 5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1035·0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 4 | — |
| 1116·0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 3 | — | — | — | — | — |
| 1478·0 | — | — | — | — | — | — | — | — | 3 | — | — | — | — | — | — | — |

Hydroxylionenkonzentrationen gebildet und diese mit den zugehörigen Mittelwerten der Geschwindigkeitskoeffizienten multipliziert. Besteht ein durch eine Gleichung von der Form:

$$K_2' = \frac{A}{\sqrt{[OH']}} \tag{11}$$

wiederzugebender Zusammenhang zwischen den beiden Grössen, so ergibt diese Rechnung, wie aus Gleichung (11) ersichtlich ist, die Werte für die Konstante $A$. Nach Durchführung dieser Rechnung zeigte sich sofort, dass die Resultate der Versuche 19 und 20 nicht mit dieser Beziehung stimmen, während alle anderen Versuche für $A$ Werte lieferten, die unregelmässig um einen Mittelwert schwankten. Dieser wurde nun bestimmt und ergab für $A$ den Wert 205.

Tabelle 9.

| Versuchs-Nr. | $C_{NaOH}$ | $C_{OH'}$ | $K_2'$ gef. | $K_2'$ ber. | Differenz $K'$ gef. — $K'$ ber. in % |
|---|---|---|---|---|---|
| 18 | 0·1 | 0·084 | 703 | 703 | ± 0·0 |
| 19 | 0·2 | 0·164 | (649) | 504 | 22·0 |
| 20 | 0·3 | 0·243 | (532) | 414 | — 22·0 |
| 21 | 0·4 | 0·320 | 397 | 367 | — 8·2 |
| 22 | 0·5 | 0·396 | 343 | 324 | — 5·5 |
| 23 | 0·6 | 0·469 | 299 | 298 | — 0·3 |
| 24 | 0·8 | 0·606 | 259 | 261 | + 0·8 |
| 25 | 1·0 | 0·735 | 226 | 238 | + 5·3 |

Aus den in Tabelle 9 zusammengestellten Resultaten dieser Berechnung geht daher hervor, dass der Hydroxylioneneinfluss bei unserer Reaktion der gleiche ist, wie bei der Reaktion Manganat—Formiat bei geringeren Alkalitäten. Aus den in der V. Arbeit dieser Reihe[1]) diesbezüglich angestellten Überlegungen und Berechnungen ergibt sich weiter, dass auch in unserem Falle die Geschwindigkeit der Manganatreduktion direkt proportional der achten Wurzel aus dem Druck ist, unter dem das Manganat den als eigentliches Oxydationsmittel funktionierenden Sauerstoff abspaltet. Die auf ganz analoge Weise wie in der V. Arbeit[2]) abgeleitete Gleichung, welche diesen Einfluss beschreibt, lautet:

$$K_2' = \frac{205}{\sqrt[8]{795 \cdot 10^4}} \cdot \sqrt[8]{p_{O_2}} = \frac{205}{7{\cdot}287} \cdot \sqrt[8]{p_{O_2}}. \tag{12}$$

[1]) Loc. cit., S. 280 ff.
[2]) Loc. cit., S. 281 ff.

Vergleicht man diese Gleichung mit der für die Manganat—Formiatreaktion unter ähnlichen Bedingungen erhaltenen Beziehung:

$$K' = \frac{0{\cdot}337}{\sqrt[8]{795 \cdot 10^4}} \cdot \sqrt[8]{p_{O_2}} = \frac{0{\cdot}337}{7{\cdot}287} \cdot \sqrt[8]{p_{O_2}}, \qquad (13)$$

so sieht man, dass sich diese beiden Gleichungen bloss durch den Proportionalitätsfaktor 205 bzw. 0·337 unterscheiden. Diese Grösse ist, wie bereits früher erwähnt, von der Natur des Acceptors abhängig. Es ist zu erhoffen, dass Messungen der Reduktionspotentiale der beiden Reduktionsmittel, bzw. die Bestimmung der Abhängigkeit der ersteren von den Konzentrationen der bei dem Reduktionsvorgang beteiligten Stoffe weitere Aufklärungen bringen werden.

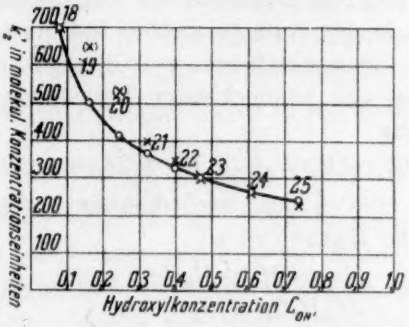



Fig. 1.

In Fig. 1 ist der eben gefundene Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskoeffizienten und Hydroxylionenkonzentration graphisch dargestellt. Man sieht, wie die Punkte 19 und 20 vollständig aus der Kurve herausfallen, während die anderen Punkte sich derselben gut anschmiegen. Die Abweichungen sind positiv und negativ und gehen nicht über 8% hinaus, übersteigen somit auch nicht die Unsicherheit, die in der Bestimmung der Konstantenmittelwerte selbst gelegen ist. Sie zeigen jedoch eine gewisse Regelmässigkeit, über deren Ursache noch zu sprechen sein wird.

Was die Genauigkeit der erhaltenen Resultate anlangt, so ist zu bemerken, dass dieselbe mit den vorhandenen Mitteln vorläufig nicht weiter gesteigert werden konnte. Abgesehen von Störungen, die der überschüssige Formaldehyd bei der Abstoppungsreaktion verursachte und die sich durch sofortiges Titrieren nicht vermeiden liessen, da die Reaktion zu rasch verlief, kommen noch als störend der Karbonat- bzw. der Nitritgehalt der Lauge in Betracht. Besonders letzterer ist

bereits in Spuren bei der Abstoppungsreaktion gefährlich und musste eine ganze Reihe von Versuchen wegen dieses Umstandes überhaupt verworfen werden. Demzufolge ist auch der Wert für $A$ nicht als exakt bestimmt anzusehen und es sind Versuche im Gange, durch Bestimmung der Konzentrationsänderungen von Formaldehyd während des Versuches auch diese Unsicherheit auszuschalten.

An dieser Stelle sind noch weitere Umstände zu besprechen, die gegebenenfalls Störungen im normalen Reaktionsverlauf hervorrufen könnten. Für diesen von besonderer Bedeutung ist der Molekularzustand des Formaldehyds in der Lösung. Wie bekannt, ist diese Verbindung mehr oder weniger leicht durch Alkalien angreifbar. Was zunächst die Möglichkeit der Bildung zusammengesetzter Moleküle anlangt, so wurde dieser Fall eingehend von Auerbach und Barschall[1] untersucht. Diese beiden Autoren stellten fest, dass in den Lösungen des Formaldehyds im wesentlichen ein Gleichgewicht zwischen Hydraten einer mono- und trimolekularen Verbindung vorliegt, das sich durch die Gleichung

$$3\,(CH_2O \cdot H_2O) = (C_3H_6O_3 \cdot H_2O) + 2\,H_2O \qquad (14)$$

ausdrücken lässt. Die Gleichgewichtskonstante dieses Prozesses ist von Auerbach und Barschall zu

$$k = \frac{(CH_2O \cdot H_2O)^3}{(C_3H_6O_3 \cdot H_2O) \cdot (H_2O)^2} = 0{\cdot}0264 \qquad (15)$$

bestimmt worden. Vereinigt man die bei verdünnten Lösungen als konstant anzunehmende Wasserkonzentration mit der Gleichgewichtskonstanten, so erhält man als neue Konstante den Wert $k'$ gleich 81,3. Aus der so abgeänderten Gleichung (15) lässt sich zumindest angenähert die Konzentration beider Molekülgattungen in Formaldehydlösungen jeder Stärke bestimmen. Bezeichnet man die analytisch bestimmbare Gesamtkonzentration an Formaldehyd mit $A$ und die des trimolekularen Hydrates mit $x$, so lautet die neue Gleichung:

$$k' = \frac{x^3}{(A - x)} = 81{\cdot}3. \qquad (16)$$

Diese Gleichung, ebenso wie die vorigen, gilt bloss für eine Temperatur von 0°. Es ist jedoch bekannt, dass die Spaltung des trimolekularen Produktes, wie nahezu alle derartigen Prozesse, durch eine Temperatursteigerung begünstigt wird.

Bei Auswertung von Gleichung (16) ergibt sich, dass bei einer molaren Formaldehydkonzentration von 1·0 0·63%, bei einer solchen

[1] Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt Berlin, **22**, 3 (1905); **27**, 1 (1907).

von 0·1 0·55% des Gesamtformaldehydgehaltes bei 0° in der Lösung trimolekular vorhanden sind. Für die bei den Versuchen verwendeten noch geringeren Konzentrationen, sowie für die der zur Herstellung der Reaktionsvolumina verwendeten Stammlösungen kommt daher diese Reaktion als Störungsursache wohl kaum in Frage. Letzterer Umstand ist wichtig, da sich das bei einer Konzentration einmal eingestellte Gleichgewicht bei Änderung derselben nur sehr langsam wieder einstellt. Hierzu kommt noch, dass die Versuche bei weit höherer Temperatur als 0° durchgeführt wurden.

Wie ferner H. und A. Euler[1]) und Auerbach[2]) fanden, zeigen wässerige Lösungen von Formaldehyd schwach saure Reaktion und verringern die Konzentration von in Form von Natronlauge zugesetzten Hydroxylionen. Die beiden erstgenannten Autoren stellen sich als Ursache die Bildung einer Art komplexer Ionen nach der Gleichung:

$$HCHO + OH' = H_2C(OH)O' \qquad (17)$$

vor. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist durch Gleichung:

$$k = \frac{(H_2CO)\cdot(OH')}{[H_2C(OH)O']} = 17{\cdot}7 \qquad (18)$$

gegeben. Auch dieser Wert gilt für eine Temperatur von 0°. Da die Reaktion (17) von links nach rechts unter Wärmeentwicklung (Neutralisationswärme?) verläuft, so ist es zweifellos, dass durch Temperatursteigerung eine Spaltung des komplexen Anions $H_2C(OH)O'$ in Formaldehyd und Hydroxylionen zurück begünstigt wird.

Ist die Lauge in grossem, konstant gehaltenem Überschuss vorhanden, so ändert sich, wie aus Gleichung (18) hervorgeht, bei Änderung der Formaldehydkonzentration das gegenseitige Verhältnis von Formaldehyd und dem komplexen Anion $H_2C(OH)O'$ nicht. Dieser Fall liegt bei den Versuchen 12 bis 17 vor. Der Anteil des Formaldehyds, der mit den Hydroxylionen unter Bildung des Anions $H_2C(OH)O'$ zusammentritt, ist bei der in den eben genannten Versuchen zur Anwendung gelangten Alkalität, in Prozenten der Gesamtformaldehydkonzentration ungefähr gleich 2·8%. Die Gleichgewichtskonzentrationen des Formaldehyds bei einem Formaldehydgehalt der Lösung von 0·001 Molen im Liter berechnen sich bei verschiedener Hydroxylionenkonzentration wie folgt:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *OH'*-Konz. . . . . .: | 0·1 | 0·2 | 0·3 | 0·4 | 0·5 | 0·6 | 0·8 | 1·0. |
| % des ges. *HCHO*-Geh. zers.: | 0·5 | 1·1 | 1·6 | 2·2 | 2·8 | 3·3 | 4·3 | 5·3. |

[1]) B. **38**, 2551 (1905).
[2]) B. **38**, 2833 (1905).

Auch diese Zahlen gelten nur für 0°. Es lässt sich aber vermuten, dass auch bei der Versuchstemperatur von 14° keine wesentlich kleineren Werte gelten, da die Wärmetönung der Reaktion (17) nur gering ist. Es ist aus der obigen Zusammenstellung deutlich ersichtlich, dass die Gleichgewichtskonzentration des komplexen Anions direkt proportional der Alkalität ansteigt. Je nachdem, ob dieses durch die Einwirkung der Hydroxylionen aus Formaldehyd gebildete Produkt langsamer oder rascher mit Manganat reagiert, muss sich eine raschere oder langsamere Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Alkalität zeigen. Eine Störung in ersterem Sinne lässt sich auch deutlich in Fig. 1 feststellen. Einen Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten kann der Verlauf der Reaktion (17) nicht direkt hervorrufen, da sie ja bloss als Nebenreaktion mit nicht allzusehr von der Formaldehydoxydation verschiedener Geschwindigkeit zu werten ist und es ausserdem als wahrscheinlich gelten kann, dass die Oxydation des komplexen Anions ebenfalls zweiter Ordnung verläuft und zu demselben End- bzw. Zwischenprodukt führt, wie die Formaldehydoxydation. Für die Beurteilung dieser Störung ist es im übrigen auch gleichgültig, ob Gleichung (17) den bei der Einwirkung des Alkalis auf den Formaldehyd verlaufenden Vorgang tatsächlich richtig beschreibt oder letzterer, wie Auerbach[1]) es vermutet, ein Additionsvorgang von Hydraten ist. In beiden Fällen ändert sich der Molekularzustand des Formaldehyds in der Lösung und es wird eine neue als Reduktionsmittel analog wie Formaldehyd wirkende Molekülgattung gebildet, die in dem eben erläuterten Sinne stören kann.

Es gehören hierher noch zwei weitere Vorgänge, die für den Verlauf und den Mechanismus der Formaldehydoxydation sehr wichtig sind, nämlich die Cannizzarosche Reaktion, d. i. die Aldehydspaltung in Alkohol und Säureanion durch Einwirkung von Hydroxylionen und seine Polymerisation infolge des gleichen Einflusses zu Kohlehydraten. Beide Vorgänge sind eingehend von H. und A. Euler[2]) untersucht worden. Aus den Versuchen der beiden Autoren, die am besten an Ort und Stelle nachzulesen sind, ergibt sich, dass für die Formaldehydspaltung ein von der Hydroxylionen- und Formaldehydkonzentration in erster Annäherung unabhängiger Geschwindigkeitskoeffizient zweiter Ordnung gilt, die besagte Reaktion daher auch tatsächlich zweiter Ordnung verläuft. Sein wahrer numerischer Wert berechnet sich nach den Versuchen von Euler bei 50° zu etwa 0·0027. Aus den gleichen Versuchen lässt sich ferner ein Temperaturkoeffizient von 3·08 berechnen.

[1]) Loc. cit. S. 2834.

[2]) B. **39**, 36, 39 (1906).

Die Geschwindigkeit der Reaktion (19) erscheint demnach durch den Koeffizienten zweiter Ordnung 0·000098 gegeben. Es ist daher klar, dass ein Verlauf dieser Reaktion während der stets nur wenige Minuten währenden Formaldehydoxydation durch Manganat nicht als Störungsursache in Betracht kommen kann. Selbst dann, wenn bei einer Formaldehydkonzentration von 0·01 Molen im Liter und bei einer Alkalität von 1·0 die Reaktion:

$$2HCHO + OH' = HCO_2' + CH_3OH \qquad (19)$$

bei Zimmertemperatur einen Tag lang verläuft, so sind erst ungefähr 7% des ursprünglich vorhandenen Formaldehydgehaltes zersetzt. Aus diesen letzten Überlegungen ergibt sich daher, dass es am vorteilhaftesten ist, die Reaktionsvolumina, d. h. das der kinetischen Untersuchung zu unterwerfende Reaktionsgemisch, das in unserem Falle natürlich neben Formaldehyd auch Natronlauge enthält, am besten erst möglichst kurz vor Einleitung des kinetischen Versuches zu bereiten.

Was die Geschwindigkeitsverhältnisse anbetrifft, so gilt bezüglich der Kohlehydratbildung nahezu das gleiche wie von Reaktion (19). Auch diese Reaktionen, die der Kohlehydratbildung zugrunde liegen und je nach den Versuchsumständen zu verschiedenen Produkten führen, verlaufen in der Kälte nur sehr langsam. Ihnen voran geht stets eine teilweise Zersetzung des Formaldehyds nach Gleichung (19). Während jedoch bei letzterer Reaktion Produkte entstehen, die ganz wesentlich langsamer mit Manganat reagieren als der Formaldehyd, ist dies bei der Entstehung von Kohlehydraten nicht der Fall. Wie mir aus vorläufigen Versuchen bekannt geworden ist, gibt es vielmehr unter diesen Verbindungen, die mit Manganat unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, besonders bei gleicher Alkalität nahezu ebenso rasch, mitunter auch rascher als der Formaldehyd reagieren.

Im allgemeinen lässt sich jedoch sagen, dass auch diese letztbesprochene Reaktion nur dann störend wirken kann, wenn das vorbereitete Reaktionsgemisch längere Zeit sich selbst überlassen stehen bleibt. Es bedarf aber noch näherer Untersuchungen darüber, welche Rolle die als Bestandteil der verwendeten Laugen stets in grösserer Menge vorhandenen Karbonationen bei den beiden zuletzt besprochenen Nebenreaktionen spielen und inwieweit sie daher als Störungsursache bei der gemessenen Reaktion in Betracht kommen. Die bisherigen Versuche H. und A. Eulers, die mehr von einem biologisch-chemischen Standpunkt aus und daher auch unter von unseren stark verschiedenen Versuchsbedingungen unternommen wurden, lassen über diese Frage

kein abschliessendes Urteil zu. Sie zeigen nur die Tatsache, dass die Gegenwart von Natriumkarbonat die Reaktion (19) zurückdrängt und die Zuckerbildung weitgehend fördert.

Auch bei Aufklärung dieser Erscheinungen wird die beabsichtigte Anwendung einer Abstoppungsreaktion, welche die Bestimmung der Menge des in jedem Zeitmoment der Reaktion noch vorhandenen Formaldehyds gestattet, sehr gute Dienste leisten. Es wird über diesbezügliche Versuche zu einem späteren Zeitpunkt noch berichtet werden.

Aus allem bisher gesagten geht hervor, dass der Reaktionsmechanismus der Manganatreduktion durch Formaldehyd durch folgendes Schema zu beschreiben ist:

$2[MnO_4'' + 3H_2O = Mn(OH_4) + 2OH' + O]$ Gleichgewicht (20)

$O + HCHO + OH' = HCO_2' + H_2O$ rasch, wird gemessen (21)

$O + HCO_2' + OH' = CO_3'' + H_2O$ langsam verlauf. Folgereaktion. (22)

Dieses Schema beschreibt insbesondere den Einfluss der Hydroxylionen auf die Geschwindigkeit der Reaktion und wird auch der beobachteten Folgewirkung gerecht. Es berücksichtigt vor allem die Tatsache, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung verkehrt proportional der Quadratwurzel aus den Hydroxylionenkonzentrationen sind.

Es muss hier noch bemerkt werden, dass infolge der hohen Geschwindigkeit der Manganat—Formaldehydreaktion viele derjenigen Begleiterscheinungen, welche bei der sehr langsam verlaufenden Manganatreduktion durch Formiat störend gewirkt haben, bei unserer Reaktion nicht merklich hervortreten. Hierher gehört hauptsächlich die verschiedene Löslichkeit des Reaktionsendproduktes des Mangansuperoxydhydrates und die damit zusammenhängende mehr oder weniger leicht erfolgende weitere Reduktion desselben. Dass eine solche weitere Reduktion des Manganits tatsächlich eintrat, konnte bei den Versuchen 15—17, also bei überschüssigem Formaldehyd deutlich beobachtet werden, kommt jedoch auch dort als Störungsursache aus dem bereits erwähnten Grunde nicht in Betracht.

## Zusammenfassung.

Es wurde nachgewiesen, dass die Manganatreduktion durch Formaldehyd unter intermediärer Bildung von Formiationen verläuft und somit eine bimolekulare zweistufige Folgereaktion vorstellt.

Es wurde die Reaktionsordnung der bei diesem Prozess der Manganatreduktion gemessenen Reaktion auf zwei verschiedenen Wegen

festgelegt und der Einfluss der Konzentration der Reaktionsteilnehmer auf die Geschwindigkeit der Reaktion untersucht.

Es wurde im Einklang mit der Theorie der Folgereaktionen gefunden, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung berechnet unter Zugrundelegung der stöchiometrischen Verhältnisse der Gleichung:

$$2\,MnO_4'' + HCHO = 2\,MnO_2 + CO_3'' + 2\,OH'$$

sinkende, die nach der Gleichung:

$$MnO_4'' + HCHO = MnO_2 + HCO_2' + OH'$$

ansteigende Tendenz zeigen. Infolge der grossen festgestellten Geschwindigkeitsunterschiede der Manganatreduktion durch Formaldehyd und durch Formiat kommen jedoch die auf letztgenannte Art berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten den wahren Geschwindigkeitskoeffizienten ziemlich nahe.

Es wurde weiter der Zusammenhang zwischen der Alkalität der Lösung und der Grösse der Geschwindigkeitskoeffizienten studiert und gefunden, dass letztere in erster Annäherung verkehrt proportional der Quadratwurzel aus der Hydroxylionenkonzentration und damit auch direkt proportional der achten Wurzel aus den Partialdrucken des vom Manganat abgespaltenen Sauerstoffes sind. Festgestellte geringe Störungen in dieser Beziehung wurden zu deuten versucht.

Weiter wurde der Einfluss der Hydroxylionen auf den Molekularzustand des Formaldehyds in der Lösung im Hinblick auf die Kinetik der Manganatreduktion durch Formaldehyd eingehend erörtert.

Es wurde schliesslich ein Schema für den Verlauf der oben genannten Reaktion aufgestellt, welches alle gefundenen Tatsachen berücksichtigt.

---

Herrn Ing. chem. A. Martini verdanke ich wertvolle Mithilfe bei einem Teil der Versuche und spreche ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank hierfür aus.

# Über den Einfluss der Neutralsalze auf das Potential der Wasserstoffelektrode.

Von

**Jaroslaw Przeborowski.**

(Unter Mitwirkung von M. Fleissner und A. Sabrodina.)

(Aus der Abteilung für physikalische Chemie des Russ. Wissenschaftl. Chem. Instituts und Labor. der anorg. und physik. Chemie der Ersten Staatl. Universität zu Moskau.)

(Eingegangen am 14. 9. 23.)

Das Thema dieser Arbeit ist eine Untersuchung über die Einwirkung der Neutralsalze ($KNO_3$, $NaNO_3$, $KCl$, $NaCl$, $KBr$, $NaBr$, $LiCl$) in einer Lösung von 0·01 norm. $HBr$ auf das Potential der Wasserstoffelektrode. In der Untersuchung, die ich in den „Berichten über wissenschaftliche Arbeiten der Republik" (Petrograd 1922) drucken liess (am experimentellen Teile nahm W. A. Arkadjev Anteil), waren Daten vom Einflusse auf das Potential der Wasserstoffelektrode in der Lösung von 0·1 norm. $HBr$ von Salzen: $KNO_3$, $KCl$, $KBr$, $NaCl$, $LiCl$, $LiBr$ angeführt. Die Kette wurde bei folgender Kombination gemessen: $H_2$ | 0·1 norm. $HBr$ + $x$ mol. des Neutralsalzes | Zwischenflüssigkeit | 1 norm. $KCl$, $Hg_2Cl_2$ | $Hg$. Als Zwischenflüssigkeiten dienten: 1 norm. $KCl$, 1·75 norm. $KCl$, 3·5 norm. $KCl$. Aus drei Werten der EMK der Kette, erhalten mittels dieser drei Zwischenflüssigkeiten, wurde nach der Methode von Bjerrum die EMK, befreit vom Diffusionspotentiale, berechnet. Auf Grund dieser Messungen kam ich zu folgenden Schlüssen:

1. Die Anwesenheit in der Lösung von 0·1 norm. $HBr$ der oben erwähnten Neutralsalze vergrössert den scheinbaren Wert des Dissoziationsgrades (die Konzentration der Wasserstoffionen). Es ergibt sich

daraus, dass der Wert der Dissoziation, berechnet auf Grund dieser Daten, grösser als 1 ist.

2. Die oben angeführten Salze sind in folgende Reihenfolge nach dem Grad ihrer Wirkung zu setzen: $KNO_3$, *KCl*, *KBr*, *NaCl*, *LiCl*, *LiBr*. Diese Reihe geht parallel mit der Vergrösserung der Hydroskopizität, Löslichkeit und Fähigkeit der Salze Kristallhydrate zu bilden. Je grösser die Menge der Kristallwasser im Kristallhydrat vorhanden ist und je höher die Übergangstemperatur in ein Kristallhydrat mit minderem Gehalt an Wasser ist, desto grösser ist der Einfluss des Neutralsalzes.

3. Ungeachtet dessen, dass *KBr* und *LiBr* Bromionen bilden, hat *KBr* eine grössere Wirkung als *KCl*, und *LiBr* wirkt stärker als *LiCl*.

4. Diese Ergebnisse entsprechen den experimentellen Resultaten, die von anderen Autoren mittels verschiedener Methoden erhalten sind [Sachanoff[1]), Spohr, Jones, Poma und Tanzi, Sziszkowski und andere].

5. Die festgestellten Erscheinungen widersprechen der klassischen Theorie der elektrolyt. Dissoziation. Es ist notwendig, die Wirkung neuerer Faktoren zu berücksichtigen. Augenscheinlich wirken auf das Potential der Wasserstoffelektrode die nichthydratisierten Wasserstoffionen. Die Ionen der Neutralsalze vergrössern die Konzentration der nichthydratisierten Ionen des Wasserstoffs, indem sie das Wasser von den hydratisierten Ionen fortnehmen und somit das Potential der Wasserstoffelektrode heben. Aber diese Tatsache ist noch nicht genügend, um die Steigerung des Potentials zu erklären; es ist notwendig anzunehmen, dass die elektrolytische Lösungstension des Wasserstoffes sich mit der Konzentration des Neutralsalzes verändert. Die Lösung eines Neutralsalzes von bestimmter Konzentration muss als ein neues Lösungsmittel betrachtet werden, in welchem der Wasserstoff eine andere Lösungstension besitzt.

6. Kaliumbromid verursacht eine viel stärkere Wirkung als Kaliumchlorid. Wenn man in Betracht zieht, dass das Chlorion und das Bromion in demselben Grade hydratisiert ist, so kann man die verschiedene Einwirkung dieser Salze durch das Anteilnehmen neutraler Moleküle zu erklären suchen.

Einige von diesen Ergebnissen sind von W. A. Arkadjev, dem gewesenen Mitarbeiter des Russischen Wissenschaftlichen Chemischen Instituts (Moskau) in der vorläufigen Mitteilung[2]) angeführt. Das Er-

[1]) Die elektrochemischen Untersuchungen, Odessa 1915.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 192 (1923). Vorläufige Mitteilung von W. A. Arkadjev über eine Untersuchung, ausgeführt unter meiner Leitung.

gebnis der vorangehenden Untersuchungen hat bewiesen, dass im Falle von Anwendung platinierter Elektroden aus Platina das Gleichgewicht auf der Elektrode nur ziemlich langsam eintritt und deshalb ging ich zur Arbeit mit Goldelektroden, die mit Palladiumschwärze bezogen wurden, über. Solche Elektroden erwiesen sich als ganz gute. Ich führe die Resultate der experimentellen Untersuchungen an.

Tabelle 1.

Das Neutralsalz $KNO_3$.

$H_2$ | 0·01 n. $HBr + x$ Mol $KNO_3$ | Zwischenflüssigk. | 1 n. $KCl$, $Hg_2Cl_2$ | $Hg$.

| Konzentration Mol/Liter | Zwischenflüssigkeit | | | $E_0$ (extrapoliert) EMK | $E_0 - E$ Millivolt |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 n. $KCl$ | 1·75 n. $KCl$ | 3·5 n. $KCl$ | | |
| 0 | 0·4057 | 0·4045 | 0·4037 | 0·4029 | |
| 0·4 | | 0·4047 | 0·4042 | 0·4037 | — 0·8 |
| 0·8 | | 0·4034 | 0·4024 | 0·4014* | 1·5 |
| 1·2 | 0·4024 | 0·4030 | 0·4022 | 0·4014 | 1·5 |
| 1·6 | | 0·4011 | 0·3997 | 0·3983 | 4·6 |
| 2·0 | | 0·4006 | 0·3990 | 0·3974 | 5·5 |

Tabelle 2.

Das Neutralsalz $KCl$.

$H_2$ | 0·01 n. $HBr + x$ Mol $KNO_3$ | Zwischenflüssigk. | 1 n. $KCl$, $Hg_2Cl_2$ | $Hg$.

| Konzentration Mol/Liter | Zwischenflüssigkeit | | | $E_0$ (extrapoliert) EMK | $E_0 - E$ Millivolt |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 n. $KCl$ | 1·75 n. $KCl$ | 3·5 n. $KCl$ | | |
| 0 | 0·4068 | 0·4055 | 0·4048 | 0·4041 | |
| 0·5 | 0·4054 | 0·4050 | 0·4045 | 0·4040 | 0·1 |
| 1·0 | | 0·4035 | 0·4028 | 0·4021 | 2·0 |
| 1·5 | 0·3997 | 0·3995 | 0·3994 | 0·3993 | 4·8 |
| 2·0 | | 0·3949 | 0·3954 | 0·3959 | 8·2 |
| 3·0 | 0·3890 | 0·3890 | 0·3888 | 0·3886 | 15·5 |

Tabelle 3.

Das Neutralsalz $KBr$.

$H_2$ | 0·01 n. $HBr + x$ Mol $KBr$ | Zwischenflüssigk. | 1 n. $KCl$, $Hg_2Cl_2$ | $Hg$.

| Konzentration Mol/Liter | Zwischenflüssigkeit | | | $E_0$ (extrapoliert) EMK | $E_0 - E$ Millivolt |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 n. $KCl$ | 1·75 n. $KCl$ | 3·5 n. $KCl$ | | |
| 0 | 0·4054 | 0·4044 | 0·4032 | 0·4020 | |
| 0·1 | 0·4042 | 0·4041 | 0·4037 | 0·4033 | — 1·1 |
| 1 | | 0·3983 | 0·3983 | 0·3983 | 3·7 |
| 2 | 0·3901 | 0·3901 | 0·3898 | 0·3895 | 12·5 |
| 3 | | 0·3814 | 0·3817 | 0·3820 | 20·0 |
| 4 | 0·3720 | 0·3723 | 0·3719 | 0·3715 | 30·5 |

## Tabelle 4.

### Das Neutralsalz $NaNO_3$.

$H_2$ | 0·01 n. $HBr + x$ Mol $NaNO_3$ | Zwischenflüssigk. | 1 n. $KCl$, $Hg_2Cl_2$ | $Hg$.

| Konzentration Mol/Liter | Zwischenflüssigkeit | | | $E_0$ (extrapoliert) EMK | $E_0 - E$ Millivolt |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 n. $KCl$ | 1·75 n. $KCl$ | 3·5 n. $KCl$ | | |
| 0 | 0·4065 | 0·4063 | 0·4053 | 0·4043 | |
| 0·1 | 0·4044 | 0·4044 | 0·4043 | 0·4042 | 0·1 |
| 1·5 | | 0·3999 | 0·3999 | 0·3999 | 0·4 |
| 3·0 | 0·3842 | 0·3842 | 0·3838 | 0·3834 | 20·9 |

## Tabelle 5.

### Das Neutralsalz $NaCl$.

$H_2$ | 0·01 n. $HBr + x$ Mol $NaCl$ | Zwischenflüssigk. | 1 n. $KCl$, $Hg_2Cl_2$ | $Hg$.

| Konzentration Mol/Liter | Zwischenflüssigkeit | | | $E_0$ (extrapoliert) EMK | $E_0 - E$ Millivolt |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 n. $KCl$ | 1·75 n. $KCl$ | 3·5 n. $KCl$ | | |
| 0 | 0·4061 | 0·4047 | 0·4037 | 0·4027 | |
| 0·5 | | 0·3989 | 0·3991 | 0·3993 | 3·4 |
| 1 | | 0·3937 | 0·3943 | 0·3949 | 7·8 |
| 2 | | 0·3805 | 0·3815 | 0·3825 | 20·2 |
| 3 | | 0·3673 | 0·3686 | 0·3699 | 32·8 |
| 4 | | 0·3538 | 0·3559 | 0·3580 | 44·7 |
| 5 | 0·3398 | 0·3415 | 0·3424 | 0·3433 | 59·4 |

## Tabelle 6.

### Das Neutralsalz $NaBr$.

$H_2$ | 0·01 n. $HBr + x$ Mol $NaBr$ | Zwischenflüssigk. | 1 n. $KCl$, $Hg_2Cl_2$ | $Hg$.

| Konzentration Mol/Liter | Zwischenflüssigkeit | | | $E_0$ (extrapoliert) EMK | $E_0 - E$ Millivolt |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 n. $KCl$ | 1·75 n. $KCl$ | 3·5 n. $KCl$ | | |
| 0 | 0·4050 | 0·4033 | 0·4026 | 0·4019 | |
| 1·3 | | 0·3896 | 0·3895 | 0·3894 | 12·5 |
| 2·6 | | 0·3689 | 0·3698 | 0·3707 | 31·2 |
| 3·9 | | 0·3460 | 0·3472 | 0·3484 | 53·5 |
| 5·2 | | 0·3241 | 0·3252 | 0·3263 | 75·6 |
| 6·5 | 0·3001 | 0·3012 | 0·3026 | 0·3040 | 97·9 |

Tabelle 7.

Das Neutralsalz *LiCl*.

$H_2$ | 0·01 norm. *HBr* | Zwischenflüssigkeit | 1 norm. *KCl*, $Hg_2Cl_2$ | *Hg*.

| Konzentration Mol / Liter | Zwischenflüssigkeit | | | $E_0$ (extrapoliert) EMK | $E_0 - E$ Millivolt |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 n. *KCl* | 1·75 n. *KCl* | 3·5 n. *KCl* | | |
| 0 | 0·4065 | 0·4059 | 0·4046 | 0·4033 | |
| 1 | | 0·3903 | 0·3913 | 0·3923 | 11·0 |
| 2 | | 0·3747 | 0·3766 | 0·3785 | 24·8 |
| 4 | | 0·3383 | 0·3398 | 0·3413 | 62·0 |

In allen untersuchten Kombinationen geht der elektrische Strom in der äusseren Kette von der Normalelektrode zu der gemessenen. Somit ist das Potential der gemessenen Elektrode niedriger, als dasjenige der normalen Elektrode. Deshalb müssen die Werte der elektromotorischen Kräfte negativer Art sein, aber der Vereinfachung halber ist das negative Zeichen überall nicht angegeben.

Beim Zufügen zu der 0·01 norm. *HBr*-Lösung von $KNO_3$, *KCl*, *KBr*, *NaBr*, *NaCl*, wird die EMK etwa nach 15 Minuten konstant. Alle Messungen wurden im Strome von gut gereinigtem Wasserstoffe ausgeführt. Ganz andere Erscheinungen treten bei der Zufügung von $NaNO_3$ und *LiCl* ein. Wenn sogar als Zwischenflüssigkeit 3·5 norm. *KCl* dient, findet eine klar sichtbare Vermischung der Flüssigkeiten statt — der Versuchslösung mit der Lösung von *KCl*. Diese Erscheinung ist für $NaNO_3$-Lösungen von der Konzentration von 3 Mol auf 1 Liter und für *LiCl*-Lösungen von 6 Mol auf 1 Liter konstatiert worden. Augenblicklich wird eine entsprechende Konstruktion des Apparates ausgearbeitet und die Messungen werden sodann mit grösseren Konzentrationen von $NaNO_3$ und *LiCl* und *LiBr* und ebenfalls die gesättigten Lösungen eingeschlossen, fortgesetzt werden. Das experimentelle Material, das in den Tabellen angeführt wurde, lässt folgende Schlüsse ziehen:

1. Der Einfluss des Neutralsalzes wird mit der Konzentration grösser.

2. Der Einfluss des Neutralsalzes geht parallel mit seiner Löslichkeit, Hygroskopizität, der Fähigkeit Kristallhydrate zu bilden und deren Beständigkeit.

3. Natriumbromid wirkt stärker als Natriumchlorid und Kaliumbromid stärker als Kaliumchlorid.

4. Die Anwesenheit der Neutralsalze in der Lösung von 0·01 norm. *HBr* vergrössert das Potential der Wasserstoffelektrode.

5. In den beobachteten Erscheinungen nehmen ohne Zweifel ausser Ionen auch undissoziierte Moleküle anteil. Somit haben wir die Bestätigung der erhaltenen Ergebnisse der vorigen Untersuchung[1]). Betrachten wir jetzt die Wirkung der *HBr*-Konzentration, falls die Konzentration des Neutralsalzes beständig bleibt und man die *HBr*-Konzentration verändert. Dafür können folgende Tabellen dienen. Daten für 0·1 norm. *HBr*-Lösungen sind aus meiner früheren Arbeit genommen worden (loc. cit.).

Tabelle 8.

Das Neutralsalz $KNO_3$.

| 0·1 norm. *HBr* | | 0·01 norm. *HBr* | |
|---|---|---|---|
| Konzentration $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ $KNO_3$ | $E_0 - E$ Millivolt | Konzentration $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ | $E_0 - E$ Millivolt |
| 0·4 | — 1 | 0·4 | — 0·8 |
| 0·8 | 4·8 | 0·8 | 1·5 |
| 1·2 | 9·1 | 1·2 | 1·5 |
| 1·6 | 10·1 | 1·6 | 4·6 |
| 2·0 | 12·1 | 2·0 | 5·5 |

Tabelle 9.

Das Neutralsalz *KCl*.

| 0·1 norm. *KCl* | | 0·01 norm. *KCl* | |
|---|---|---|---|
| Konzentrat. *KCl* $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ | $E_0 - E$ Millivolt | Konzentration $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ | $E_0 - E$ Millivolt |
| 0·75 | — 1·6 | 0·5 | 0·1 |
| 1·50 | 6·2 | 1·0 | 3·0 |
| 2·25 | 10·7 | 1·5 | 4·8 |
| 3·0 | 19·0 | 2 | 8·2 |
| 3·75 | 22·9 | 3 | 15·5 |

[1]) Berichte über wissenschaftliche Arbeiten der Republik. Petrograd 1922.

Tabelle 10.

Das Neutralsalz *KBr*.

| 0·1 norm. *HBr* | | 0·01 norm. *HBr* | |
|---|---|---|---|
| Konzentrat. *KBr* $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ *KBr* | $E_0 - E$ Millivolt | Konzentrat. *KBr* $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ | $E_0 - E$ Millivolt |
| 0·5 | 4·9 | 0·1 | — 1·3 |
| 1 | 7·0 | 1 | 3·7 |
| 2 | 17·1 | 2 | 12·5 |
| 3 | 29·2 | 3 | 20·0 |
| 4 | 38·7 | 4 | 30·5 |

Tabelle 11.

Das Neutralsalz *NaCl*.

| 0·1 norm. *HBr* | | 0·01 norm. *HBr* | |
|---|---|---|---|
| Konzentrat. *NaCl* $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ | $E_0 - E$ Millivolt | Konzentrat. *NaCl* $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ | $E_0 - E$ Millivolt |
| 1 | 6·1 | 1 | 7·8 |
| 2 | 18·8 | 2 | 20·2 |
| 3 | 30·1 | 3 | 32·8 |
| 4 | 44·6 | 4 | 44·7 |
| 5 | 56·2 | 5 | 59·4 |

Tabelle 12.

Das Neutralsalz *LiCl*.

| 0·1 norm. *HBr* | | 0·01 norm. *HBr* | |
|---|---|---|---|
| Konzentrat. *LiCl* $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ | $E_0 - E$ Millivolt | Konzentrat. *LiCl* $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ | $E_0 - E$ Millivolt |
| 1 | 10·9 | 1 | 11·0 |
| 2 | 26·6 | 2 | 24·8 |
| 4 | 59·6 | 4 | 62·0 |

Aus den angeführten Tabellen kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Falls die Konzentration des Neutralsalzes beständig bleibt und die *HBr*-Konzentration variiert, so ist das Fallen der EMK ($E_0 - E$)

beinahe gar nicht von der *HBr*-Konzentration für Salze, die Kristallhydrate bilden (*NaCl*, *LiCl*), abhängig. Im Gegenteil, für die Salze, die nicht Kristallhydrate bilden ($KNO_3$, *KCl*, *KBr*), bei derselben Konzentration des Neutralsalzes und der veränderlichen *HBr*-Konzentration, ist das Fallen der EMK der Kette ($E_0 - E$) wesentlich verschieden und desto grösser, je grösser die *HBr*-Konzentration ist. Eine genauere Untersuchung dieser Erscheinung im Verein mit dem Diffusionspotential ist der Gegenstand meiner gegenwärtigen Versuche.

2. Für die Konzentrationen weniger als 1 Mol, in Gegenwart von Salzen $KNO_3$, *KCl*, *KBr*, steigt ein wenig die EMK der Kette.

## Zusammenfassung.

1. Untersucht wurde die Wirkung der Neutralsalze ($KNO_3$, *KCl*, *KBr*, $NaNO_3$, *NaCl*, *NaBr*, *LiCl*, *LiBr*) in 0·1 norm. und 0·01 norm. *HBr*-Lösungen auf das Potential der Wasserstoffelektrode.

2. In allen Fällen wächst das Potential der Wasserstoffelektrode in den (0·1 norm. und 0·01 norm.) *HBr*-Lösungen. Eine geringe Zunahme des Potentials findet für Salze $KNO_3$, *KCl*, *KBr* bei der Konzentration weniger als 1 Mol statt.

3. Der Einfluss der Neutralsalze wächst mit dessen Konzentration an.

4. Der Einfluss der Neutralsalze wächst mit ihrer Löslichkeit, Hydroskopizität und der Fähigkeit Kristallhydrate zu bilden an. Nach dem Grade des Einflusses der Neutralsalze kann sie in eine nachstehende Reihenfolge stellen: $KNO_3$, *KCl*, *KBr*, *NaCl*, *NaBr*, *LiCl*, *LiBr*.

5. Gebildet von demselben Metall wirken die Bromide stärker als die Chloride.

6. Bei einer beständigen Konzentration des Neutralsalzes und einer veränderlichen des *HBr* ist das Fallen der EMK ($E_0 - E$) beinahe gar nicht von der *HBr*-Konzentration [0·1 norm. und 0·01 norm.] für Salze, die Kristallhydrate bilden (*NaCl*, *LiCl*) abhängig. Die analogischen Differenzen für Salze, die nicht Kristallhydrate bilden, unterscheiden sich wesentlich voneinander und je mehr desto grösser die *HBr*-Konzentration ist.

7. Die Wirkung der Neutralsalze kann man dadurch erklären, dass auf das Potential nur nicht hydratisierte Wasserstoffionen Einfluss haben. Ionen von Neutralsalzen gebildet, dehydratisieren die Wasserstoffionen, vergrössern die Menge der nicht hydratisierten Ionen und infolgedessen nimmt das Potential zu.

8. Die elektrolytische Lösungstension des Wasserstoffs wechselt abhängig von der Konzentration des Neutralsalzes.

9. Ausser Ionen eines Neutralsalzes wirken in derselben dehydratisierenden Weise auch nicht dissoziierte Moleküle.

Gegenwärtig erforsche ich genauer die Diffusionspotentiale der von mir untersuchten Ketten und auch den Einfluss der oben erwähnten Salze auf das Potential der Wasserstoffelektrode in einer 1 norm. *HBr*-Lösung. Ausserdem werden Versuche um die Wirkung der zitierten Neutralsalze auf die Geschwindigkeit der Zuckerinversion und die Verseifung der Ester (-äthylacetat, -methylacetat u. a.) in *HBr*-Lösungen von verschiedener Konzentration gemacht. Es wird auch die Leitfähigkeit der *HBr*-Lösungen und der Neutralsalze in verschiedenen Konzentrationen studiert.

Moskau, 20. Juni 1923.

# Die chemische Konstante des Quecksilbers.

Von

**Franz Simon.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 17. 9. 23.)

Bei der Berechnung der chemischen Konstanten einatomiger Stoffe aus der Dampfdruckformel

$$\log p_{(\text{Atm.})} = -\frac{\lambda_0}{4{\cdot}571\,T} + 2{\cdot}5 \log T - \frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_p\,dT + C. \quad (1)$$

stammt der grösste Fehler im Endresultat aus der Unsicherheit von $\lambda_0$. Während nämlich ein Fehler des Dampfdruckes von 2·5% nur 0·01 Einheiten der chemischen Konstante ausmacht, und ein solcher von 1% der spezifischen Wärmen[1]) das dritte Glied der Gleichung (1) ungünstigstenfalls um 0·02 verändert, kann man aus der Troutonschen Regel überschlagen ($T$ meist zwischen 0·5 und 0·7 $T$ Siedepunkt), dass das Glied mit $\lambda_0$ von der Grössenordnung 10 ist, ein Fehler von 1% das Resultat also schon mit 0·1 Einheiten beeinflusst. Am günstigsten liegt der Fall bei den tiefsiedenden Substanzen (Wasserstoff[2]), da hier der Troutonsche Koeffizient schon erheblich kleiner ist, und beim Quecksilber. Der Dampfdruck des Quecksilbers ist nämlich über ein grosses Temperaturbereich so oft und genau gemessen worden, dass man aus seiner Temperaturabhängigkeit $\lambda$ mit bedeutend grösserer

[1]) Die Messungen der spezifischen Wärmen wird man bei neueren Arbeiten auf durchschnittlich 1—2% genau ansetzen können. Da in Formel (1) jedoch bis zum absoluten Nullpunkt extrapoliert wird, so muss man verlangen, dass entweder das Gebiet des $T^3$-Gesetzes erreicht ist oder, dass die Werte sich einer rationellen Formel so gut anpassen, dass man mit Hilfe dieser Formel extrapolieren kann.

[2]) F. Simon, Zeitschr. f. Physik **15**, 307 (1923).

Genauigkeit als 1% berechnen kann. Nernst[1]) hat in einer ausführlichen Arbeit die chemische Konstante ermittelt und erhält

$$C_0 = -1{\cdot}62 \pm 0{\cdot}03$$

in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert $-1{\cdot}59$.

Die spezifischen Wärmen des festen Quecksilbers wurden von Nernst durch eine Debye-Funktion ($\beta\nu = 96$) in Rechnung gesetzt, die sich den damals nur vorliegenden bis 31° abs. reichenden Messungen von Pollitzer[2]) gut anpasste. Später hat Kamerlingh Onnes[3]) bei Heliumtemperaturen die spezifischen Wärmen bestimmt und fand Werte, die ca. 3mal grösser waren, als diesem $\beta\nu$ entspricht. Die Messungen des Verfassers[4]) die sich bis 18° abs. erstrecken, zeigen bei den tiefsten Temperaturen ebenfalls ein systematisches Abweichen von der Debye-Funktion im gleichen Sinne. Dies wurde so gedeutet, dass festes Quecksilber nicht einatomig sei, d. h. dass die Entfernungen eines Atoms zu seinen Nachbarn nicht alle gleich gross sind. Dann könnte man die Atomwärmen nicht mit einem Parameter wiedergeben, sondern mit mehreren, den verschiedenen Schwingungszahlen entsprechend. Diese Vermutung wurde später durch Kristallstrukturbestimmungen[5]) gestützt, die zwar noch kein eindeutiges Bild ergaben, aber jedenfalls zeigten, dass Quecksilber nicht regulär kristallisiert. Nachdem Verfasser[6]) eine Methode angegeben hat, um spezifische Wärmen bis 9° abs. zu messen, ergab sich die Möglichkeit, sie bei sehr tiefen Temperaturen auf ein grösseres Intervall festzulegen, so dass jetzt eine rationelle Formel aufgestellt werden kann, was mit den früheren Werten noch nicht möglich war.

## Messung der spezifischen Wärmen.

Im folgenden sind die Ergebnisse der Messungen, bei denen ich durch Herrn F. Lange freundlichst unterstützt wurde, angegeben. Das Quecksilber war in einem Kupferbecher eingeschlossen, der zum Schutz gegen Amalgamierung mit einer dünnen Lackschicht überzogen wurde.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 185 (1916) und „Grundlagen des neuen Wärmesatzes" Halle 1918, 143.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 5 (1911) und **19**, 513 (1913).

[3]) Kamerlingh Onnes und Holst, Comm. Leiden, Nr. 142c.

[4]) Ann. d. Phys. **68**, 261 (1922).

[5]) N. Alsen und G. Aminoff, Geolog. Fören. i. Stockholm Förhandl. 124 (1922) und L. W. Mc. Keehan und P. P. Cioffi, Phys. Rev. **19**, 444 (1922).

[6]) F. Simon und F. Lange, Zeitschr. f. Physik **15**, 312 (1923).

$T_m$ bedeutet die mittlere absolute Temperatur, $K$ die Summe aller angebrachten Korrektionen in Prozenten der zugeführten Energie und $C_p$ die Atomwärme. Es wurden zwei unabhängige Messreihen gemacht, die erste mit 277·6 g Substanz, die zweite mit 264·0 g.

Tabelle 1.

| Messreihe | $K$ % | $T_m$ | $C_p$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 4·0 | 9·78 | 1·107 |
| 1 | 6·3 | 10·89 | 1·244 |
| 1 | 10·7 | 12·35 | 1·443 |
| 1 | 14·6 | 13·35 | 1·570 |
| 2 | 5·8 | 10·17 | 1·151 |
| 2 | 7·8 | 11·09 | 1·284 |
| 2 | 13·2 | 12·55 | 1·482 |

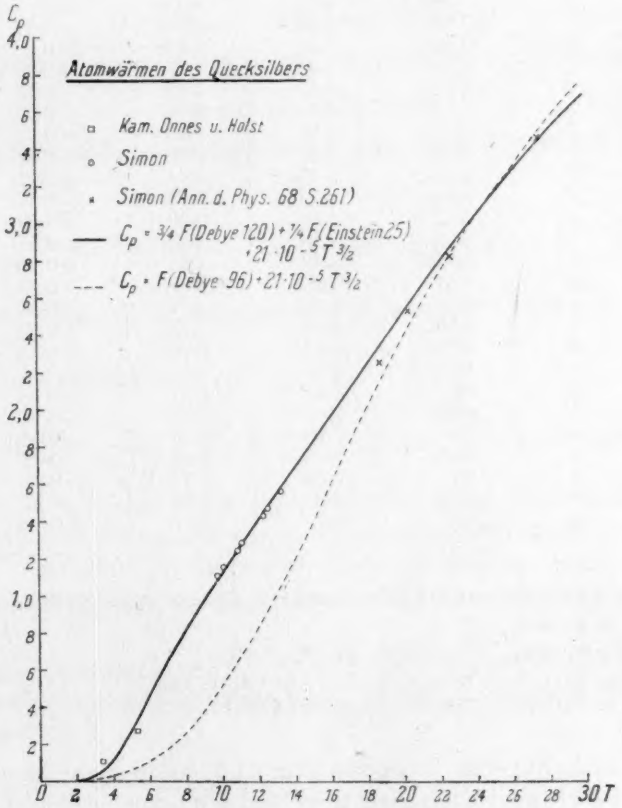



Fig. 1.

In der Fig. 1 sind alle bisherigen Messungen eingetragen. Man sieht deutlich, dass die hohen Werte bei den tiefen Temperaturen durch eine überlagerte weiche Schwingung hervorgerufen werden. Es zeigt sich, dass folgender Ausdruck den Messungen am besten entspricht:
$C_p = {}^3/_4$ Debye-Funktion (120) $+ {}^1/_4$ Einstein-Funktion (25) $+ 21 \cdot 10^{-5} T^{3/2}$, (2)
das letzte Glied berücksichtigt die Differenz $C_p - C_v$.

Tabelle 2.

| Beobachter | $T$ | $C_{beob.}$ | $C_{ber.}$ | Diff. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 3·45 | 0·105 | 0·065 | + 0·040 |
| 1 | 5·37 | 0·27 | 0·34 | − 0·07 |
| 2 | 9·78 | 1·11 | 1·08 | + 0·03 |
| 2 | 10·17 | 1·15 | 1·14 | + 0·01 |
| 2 | 10·89 | 1·24 | 1·24 | ± 0 |
| 2 | 11·09 | 1·28 | 1·26 | + 0·02 |
| 2 | 12·35 | 1·44 | 1·44 | ± 0 |
| 2 | 12·55 | 1·48 | 1·49 | − 0·01 |
| 2 | 13·35 | 1·57 | 1·59 | − 0·02 |
| 3 | 18·7 | 2·25 | 2·33 | − 0·08 |
| 3 | 20·3 | 2·53 | 2·56 | − 0·03 |
| 3 | 22·6 | 2·82 | 2·86 | − 0·04 |
| 3 | 27·5 | 3·46 | 3·44 | + 0·02 |
| 3 | 30·3 | 3·74 | 3·73 | + 0·01 |
| 4 | 31·1 | 3·89 | 3·80 | + 0·09 |
| 3 | 34·2 | 4·08 | 4·05 | + 0·03 |
| 4 | 36·6 | 4·36 | 4·24 | + 0·12 |
| 3 | 37·7 | 4·35 | 4·32 | + 0·03 |
| 4 | 43·0 | 4·70 | 4·62 | + 0·08 |
| 3 | 45·0 | 4·78 | 4·72 | + 0·06 |
| 3 | 52·9 | 5·12 | 5·05 | + 0·07 |
| 5 | 62 | 5·34 | 5·30 | + 0·04 |
| 5 | 65 | 5·37 | 5·37 | ± 0 |
| 3 | 67·9 | 5·60 | 5·43 | + 0·17 |
| 5 | 69 | 5·43 | 5·46 | − 0·03 |
| 5 | 80·5 | 5·58 | 5·65 | − 0·07 |
| 5 | 86 | 5·666 | 5·71 | − 0·05 |
| 3 | 87·5 | 5·80 | 5·73 | − 0·07 |
| 5 | 92 | 5·79 | 5·77 | + 0·02 |

Beobachter:

1 = Kamerlingh Onnes und Holst, Comm. Leiden, Nr. 142c.
2 = Simon.
3 = Simon, Ann. d. Physik **68**, 261 (1922).
4 = Pollitzer, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 513 (1913).
5 = Pollitzer, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 5 (1911).

Bei noch höheren Temperaturen sind beide Funktionen schon nahe dem Dulong-Petitschen Wert und die Genauigkeit der Wiedergabe hängt nur noch von der $C_p - C_v$ Korrektion ab.

Die Differenzen haben durchschnittlich einen Betrag von 1% ausser bei den beiden tiefsten Punkten. Doch ist dort die Messgenauigkeit nicht gross, Kamerlingh Onnes schätzt sie günstigstenfalls auf 10%. Ausserdem ist natürlich möglich, dass man mit mehr als zwei Parametern eine noch bessere Anpassung erzielen kann.

## Berechnung der chemischen Konstanten.

Die Berechnung soll im Anschluss an Nernst durch Anwendung von Gleichung (1) auf den Schmelzpunkt ($T = 234{\cdot}3°$ abs.[1]) vorgenommen werden.

Die Verdampfungswärme wird aus der Temperaturabhängigkeit der Dampfdrucke berechnet. Nernst diskutiert alle vorhandenen Zahlen sehr ausführlich und kommt zu dem Schluss, dass

$$\lambda_{fl.\ T=234{\cdot}3} = 14884 \text{ cal.} \pm 0{\cdot}1\%$$

ist, mit Berücksichtigung der Schmelzwärme ($555 \pm 5$ cal.) also

$$\lambda_{fest\ T=234{\cdot}3} = 15439 \text{ cal.}$$

Zu dem gleichen Resultat kommt übrigens auch Egerton[2]) in einer späteren Arbeit. Wir erhalten also

$$\lambda_0 = 15439 - 234{\cdot}3 \cdot 4{\cdot}963 + \int_0^{234{\cdot}3} C_p\,dT.$$

Das Integral hat nach Gleichung (2) den Wert 1260 cal., Fehlergrenze $\pm 1\%$.

Also $\lambda_0 = 15536 \pm 33$ cal.

Das Integral $\frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^{234{\cdot}3}\frac{dT}{T^2}\int_0^{T} C_p\,dT$ berechnet sich nach Gleichung (2) zu 1·949. Der Fehler dürfte 0·02 Einheiten nicht übersteigen; denn, wenn auch den Messungen bei Heliumtemperaturen keine grosse Genauigkeit zukommt, so sind doch dort die Atomwärmen schon so klein, dass ihre Fehler das Gesamtresultat nicht wesentlich beeinflussen können.

$\log p_{(T=234{\cdot}3)}$ ergibt sich aus einer Formel von Knudsen[3]) zu $-8{\cdot}581$. Mit einem grösseren Fehler als 0·01 ist nicht zu rechnen (siehe dazu auch Egerton l. c.).

---

[1]) Henning, Wärmetabellen der P. T. R., Braunschweig 1919.
[2]) Phil. Mag. **39**, 1 (1920).
[3]) Ann. d. Phys. **29**, 179 (1909).

Durch Einsetzen in Gleichung (1) erhält man also:

$$-8{\cdot}581 = -14{\cdot}506 + 5{\cdot}924 - 1{\cdot}949 + C$$

$$C = +\mathbf{1.95_0} \text{ und}$$

$$C_0 = C - 1{\cdot}5 \log M = -\mathbf{1.50_4}$$

gegenüber dem theoretischen Wert $-1{\cdot}58_8$.

Addiert man sämtliche möglichen Fehler, so erhält man als maximale Fehlergrenze $\pm 0{\cdot}06$, also weniger, als die Differenz gegen den theoretischen Wert. Die Besprechung dieses Resultates soll im Zusammenhang mit einigen zur Zeit im gleichen Institut vorgenommenen Untersuchungen an Natrium, Kalium und Jod erfolgen.

## Zusammenfassung.

1. Die Atomwärmen des Quecksilbers werden zwischen 9° und 14° abs. gemessen. Der Gesamtverlauf lässt sich durch folgenden Ausdruck wiedergeben:

$C_p = {}^3/_4$ Debye-Funktion (120) $+ {}^1/_4$ Einstein-Funktion (25) $+ 21 \cdot 10^{-5} T^{3/2}$.

2. Die chemische Konstante des Quecksilbers wird zu $+1{\cdot}95_0$ mit einem Maximalfehler von 0·06 berechnet, also ausserhalb des um 0·084 kleineren theoretischen Wertes.

Berlin, Phys.-Chem. Institut der Universität.

10. Sept. 1923.

# Absorptionsspektra im Ultravioletten von ungesättigten Verbindungen. Dampfspektra von Acrolein, Crotonaldehyd und Glyoxal.

Von

**A. Lüthy.**

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 9. 23.)

## Experimenteller Teil[1].

### Apparatur und Methoden[2].

Die ultravioletten Spektren wurden mit zwei Quarzspektrographen von Hilger aufgenommen. Der grosse Spektrograph mit Eisen-Cadmiumfunken liefert ein Spektrum, das zwischen 3200 Å und 2200 Å eine Länge von 97 mm hat. Der kleine Spektrograph mit Kupfer-Kupferfunken liefert ein Spektrum, dessen Länge zwischen 3200 Å und 1900 Å 52 mm ist. Mit dem kleinen Spektrographen wurde die Absorption im äussern Ultraviolett studiert. Zur Erzeugung des kontinuierlichen Spektrums diente ein Funken von hoher Frequenz zwischen Aluminiumelektroden unter Wasser. Dieser intensive Funken liefert eine kontinuierliche Schwärzung vom ganzen Ultravioletten bis 1935 Å. Die Dampfspektra wurden ausschliesslich mit diesem Funken photographiert und zum Zwecke der Ausmessung von zwei Eisen-Cadmiumspektren eingeschlossen. Dreissig bis sechzig Sekunden Ex-

[1] Der Herr Verfasser hat auf Ersuchen der Redaktion den theoretischen Teil seiner Abhandlung weggelassen, um den bestehenden Schwierigkeiten der Veröffentlichung Rechnung zu tragen. (Der Herausgeber.)

[2] M. Victor Henri, le Journal de Physique et le Radium, Juin 1922. Série 6, T. 3, p. 181.

positionszeit genügen, um das ganze kontinuierliche Spektrum gut zu bekommen. Die Lage der Absorptionsbande des Dampfes wurde in einem Kompensator von M. Jobin ausgemessen. Die Wellenlängen des Vergleichsspektrums (*Fe—Cd*) sind den Tabellen von Exner und Hatchek entnommen. Die Absorptionsspektra der Lösungen sind in Küvetten mit Quarzfenstern für verschiedene Schichtdicken und Konzentrationen aufgenommen worden (Schichtdicken von 2 mm bis 100 mm), beginnend bei den kleinsten Konzentrationen und kleinsten Schichtdicken unter Anwendung des Beerschen Gesetzes.

Die Werte für den molekularen Absorptionskoeffizienten wurden auf folgende Weise bestimmt[1]). Man photographiert abwechslungsweise das Funkenspektrum durch das Lösungsmittel, daneben durch die Lösung von der gleichen Schichtdicke und von bekannter Konzentration, bei verschiedener Expositionszeit. Wir bestimmten mit einer binokularen Lupe von Zeiss die Punkte gleicher Schwärzung für je zwei zusammengehörige Spektren. $\varepsilon$ wurde berechnet nach der Formel:

$$\varepsilon = \frac{0.9}{d \cdot c} \cdot \log\left(\frac{t'}{t}\right).$$

Eine Formel, die kombiniert ist aus der Formel von Schwarzschild:

$$\frac{J}{J'} = \left(\frac{t'}{t}\right)^n$$

und der Formel für das Lambertsche Gesetz:

$$J' = J \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}.$$

$n$ ist 0.9 für unsere Platten.
$d$ ist die Schichtdicke in cm.
$c$ = Anzahl Gramm-Molekel im Liter.
$t'$ ist die Expositionszeit der Lösung, $t$ des Lösungsmittels.

Die kontinuierlichen Absorptionsspektra der Lösungen wurden in einem Mikrophotometer von Jobin ausgemessen.

Die verwendeten Platten sind Lumière-, Hauf- und Wellington-Platten. Für das äussere Ultraviolett wurden die Platten mit Mineralöl in Pentan sensibilisiert.

Die Dämpfe wurden in einem Rohr von ein Meter Länge, das mit zwei Quarzfenstern versehen war, aufgenommen. Das Rohr konnte evakuiert werden mit einer Quecksilberpumpe von Langmuir. Zur Vermeidung des Wasserdampfdruckes war eine Trockenvorrichtung ein-

[1]) V. Henri und J. Bielecki, Berl. Ber. **46**, 1304.

geschaltet. Die Tube, die den Körper enthielt, wurde vermittelst eines Schliffes an die Apparatur angeschmolzen. Der Dampf konnte mit Hilfe eines Glasballons portionenweise in das Rohr eingeführt, der Druck am Quecksilbermanometer abgelesen werden.

### Reinigung der Lösungsmittel [1]).

#### a) Alkohol.

Der Alkohol wird zunächst mit 2 % reiner konzentrierter Schwefelsäure gekocht, während etwa zwei Stunden und dann abdestilliert. Zur Entfernung von Säure und eventuell gebildeten Estern wird mit 1 % reinem Ätzkali gekocht (etwa 1 Stunde), darauf mit Ätzkalk etwa 6 Stunden gekocht und wieder abdestilliert. Um noch vorhandenen Aldehyd zu entfernen, behandelt man den Alkohol mit Silberoxyd, indem man 5 g Silbernitrat in einer kleinen Menge Wasser löst und die heisse Lösung in etwa 600 ccm Alkohol giesst. Ferner löst man 5 g reines Ätzkali in wenig Wasser und giesst die Lösung in 400 ccm Alkohol. Wenn die beiden Lösungen kalt sind, so schichtet man vorsichtig die etwas leichtere Ätzkalilösung über die Silbernitratlösung und lässt über Nacht stehen. Darauf wird die Mischung auf der Schüttelmaschine geschüttelt (etwa 5 Stunden). Mit dem Reagens von Tollens prüft man, ob aller Aldehyd wegoxydiert ist. Ist das der Fall, so destilliert man den Alkohol nochmals unter Zusatz von 50 g Ätzkalk pro Liter. Die Destillation wird wiederholt bei Zusatz von 2 g trockner Weinsäure pro Liter.

Ein Vorlauf von 50 ccm wird weggenommen. Es dürfen bei allen Operationen keine Korkstopfen verwendet werden. Als Prüfung auf Reinheit dient die Bestimmung der Absorption. Es muss bei 10 mm Schichtdicke die Kupferlinie 1944 Å noch gut sichtbar sein.

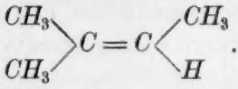
#### b) Hexan.

Das von Kahlbaum käufliche Hexan wird mit wenig reiner rauchender Schwefelsäure mehrmals geschüttelt, mit Wasser und reinem Alkali wird die Säure weggenommen. Dann wird das Hexan während mehrerer Stunden mit einer 5 %igen Lösung von Permanganat am Rückflusskühler gekocht, ausgewaschen und in einer Perlenkolonne über gereinigtem Natrium rektifiziert. Reines Hexan lässt noch bis 20 mm Schichtdicke das ganze Spektrum bis 1944 Å gut durch.

[1]) Die Reinigungsmethoden wurden von F. W. Klingstedt ausgearbeitet.

## A. Lösungsspektra.

### 1. Trimethyläthylen



Ich stellte Trimethyläthylen dar nach einer Angabe der Zeitschrift für angewandte Chemie[1]) aus reinem tertiärem Amylalkohol mit reiner Oxalsäure als wasserabspaltendes Mittel. Der Alkohol wurde zur Prü-

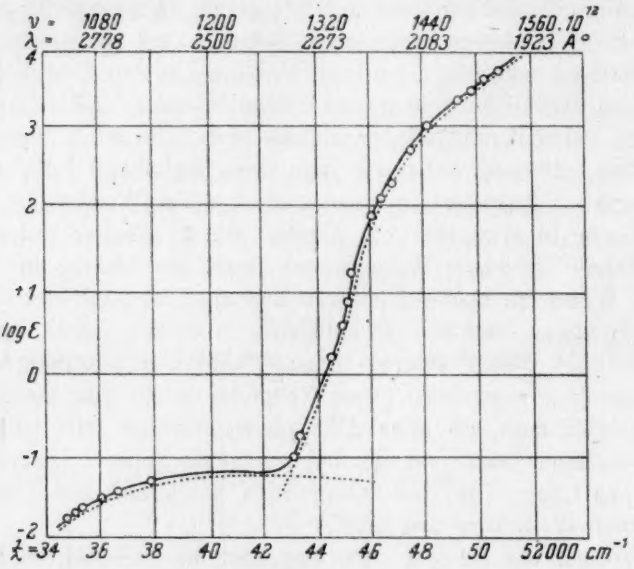



Fig. 1.
Trimethyläthylen (Funkenspektrum).

fung seines Reinheitsgrades vorerst im Spektrum aufgenommen. Der Siedepunkt des so gewonnenen Trimethyläthylens war nach zweimaliger Destillation über gereinigtem Natrium 35·6 bis 36°. Zur Bestimmung der Absorption wurden Lösungen in Hexan von den Konzentrationen

$$\frac{n}{1}, \quad \frac{n}{10}, \quad \frac{n}{100}, \quad \frac{n}{1000}, \quad \frac{n}{10000}$$

verwandt, sowie reines flüssiges Trimethyläthylen.

Wie aus der Kurve (Fig. 1) ersichtlich ist, hat die Äthylenbindung in Trimethyläthylen zwei Banden. Eine flache Bande mit dem Maximum 2340 bis 2350 A. $V = 1282 \cdot 10^{12}$ bis $1277 \cdot 10^{12}$. Die zweite, viel stärkere

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **7**, 202 (1893).

Bande hat ihr Maximum ausserhalb 1935 Å. Wir konnten die Absorption nur bis 1935 Å verfolgen, da noch kein Vakuumspektrograph zur Verfügung stand. Stark gibt die beiden Bande an bei 230 $\mu\mu$ und bei 180 $\mu\mu$. Henri findet die beiden Bande für die Äthylenbindung in Allylalkohol bei 2344 Å und bei 1900 Å, also herrscht sehr gute Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, dass das Maximum der ersten Bande schwierig genau zu bestimmen ist, weil sie sehr flach ist.

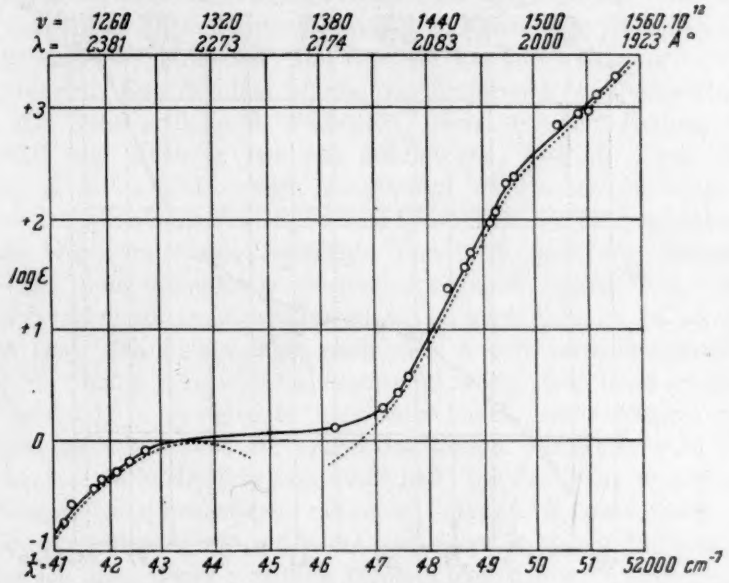



Fig. 2.
Allylalkohol in Hexan (Funkenspektrum).

### 2. Allylalkohol.

$$CH_2 = CH - CH_2OH.$$

Der gereinigte Alkohol hatte einen Siedepunkt von 96°. Ich stellte ihn dar aus Glyzerin, das durch Vakuumdestillation gereinigt war, durch Erhitzen mit reiner trockener Oxalsäure. Zur spektroskopischen Aufnahme verwendete ich Lösungen in Hexan von den Konzentrationen:

$$\frac{n}{1}, \frac{n}{10}, \frac{n}{100}, \frac{n}{1000}, \frac{n}{10000}.$$

Wie aus der Kurve (Fig. 2) ersichtlich ist, hat Allylalkohol ein sehr schwaches flaches Band im Gebiete von etwa 2340 Å, möglicherweise liegt aber das Maximum noch weiter gegen Ultraviolett. Das Maxi-

mum der zweiten starken Absorptionsbande liegt ausserhalb des uns noch zugänglichen Gebietes von 1935 Å.

### 3. Acrylsäure.

Das bei de Haën reinste käufliche Präparat wurde in einer Kältemischung mehrmals umkristallisiert. Die schönen weissen Kristalle schmolzen bei 7°. Der Siedepunkt nach zweimaliger Destillation war

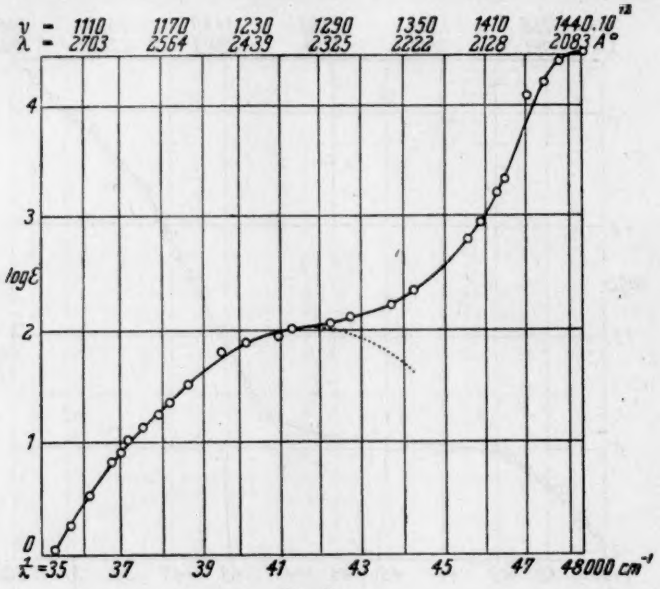



Fig. 3.
Acrylsäure in Hexan (Funkenspektrum).

in beiden Destillationen 141°. Ich verwendete die Mittelfraktion und stellte folgende Lösungen in Hexan her:

$$\frac{n}{1},\ \frac{n}{10},\ \frac{n}{100},\ \frac{n}{1000},\ \frac{n}{10000}.$$

Die Kurve (Fig. 3) gleicht vollkommen der Kurve für Crotonsäure, die von Henri aufgenommen wurde[1]).

Das Maximum der ersten flachen Bande liegt bei $\lambda = 2409—2415$ A. $V = 1245 \cdot 10^{12} \cdot 1242 \cdot 10^{12} \cdot \frac{1}{\lambda} = 41500—41400$. Für Crotonsäure fand Henri $1242 \cdot 10^{12}$. Das äussere starke Band liegt bei etwa 2080 Å. In Crotonsäure ist es bei 2086 Å. Der Einfluss der $CH_3$-Gruppe, durch

[1]) V. Henri, Etudes de Photochimie, S. 106.

welche sich die beiden Säuren unterscheiden, ist so gering, dass er, da das Band sehr flach ist, schwer zu bestimmen ist.

### 4. Acrolein.

$$CH_2=CH-CHO.$$

Das Acrolein stellte ich auf zwei verschiedenen Wegen dar und photographierte beide Produkte.

a) Aus Glycerin und Kaliumbisulfat nach Angaben der Comptes Rendues[1]). Das Kaliumbisulfat wurde durch mehrmalige Kristallisation gereinigt und gut getrocknet. Das Glycerin war durch Vakuumdestillation gereinigt. Das Acrolein wurde zur Entfernung von schwefliger Säure mit reinem Bleioxyd geschüttelt, dann in einem Kolben mit Glasschliff und Kolonne zweimal fraktioniert. Endlich wurde das Produkt in Äther-Kohlensäure ausgefroren, wobei es zu schönen weissen Kristallen erstarrte. Nach dem Schmelzen der so gewonnenen Kristalle wurde nochmals destilliert. Der Siedepunkt war konstant 52·4°. Die Dampfaufnahmen zeigten, dass noch Spuren von einer Schwefelverbindung im Acrolein enthalten waren, die nicht zu beseitigen sind. Ich suchte daher nach einer andern Darstellungsweise.

b) Verwendet man statt Kaliumbisulfat wenig Phosphorsäure vom spez. Gew. 1·17[2]), so gewinnt man sehr leicht grosse Mengen von Acrolein, das schon nach der ersten Destillation wasserklar wird und einen konstanten Siedepunkt von 52·4° hat. Die Reinigung wurde wie oben angegeben durchgeführt, mit dem Unterschied, dass nicht mit Bleioxyd geschüttelt wurde, da keine schweflige Säure zu beseitigen ist.

Das auf diese Weise erhaltene Acrolein hielt sich bei gewöhnlicher Temperatur wochenlang, ohne zu polymerisieren. Erst nach einigen Wochen begann sich ein weisses polymeres Produkt zu bilden. Das mit Kaliumbisulfat erhaltene Produkt polymerisierte dagegen schon nach wenigen Stunden. Die im folgenden Teile angeführten Messungen wurden alle an dem unter b) angeführten reinen Acrolein gemacht. Ich stellte die folgenden Lösungen in Hexan und in Alkohol dar:

$$\frac{n}{1},\ \frac{n}{10},\ \frac{n}{100},\ \frac{n}{1000},\ \frac{n}{10000}.$$

Acrolein in Hexan (Fig. 4) zeigt ein flaches breites Band mit einem Maximum bei $\lambda = 3350\,\text{Å}$, $\frac{1}{\lambda} = 29850\ \text{cm}^{-1}$, $\nu = 895 \cdot 10^{12}$, $\varepsilon = 11{\cdot}6$.

[1]) Charles Moureu, Comptes Rendues, T. **169**, 885 (1919); **170**, 26 (1920); **172**, 1267 (1921).

[2]) Bergh, Journ. Phys. Chem. (2) **79**, 355 (1907).

Der gegen Rot gelegene Ast der Kurve ist aufgelöst in kleine Banden, von denen ich im Funkenspektrum nur die beiden intensivsten ausmessen konnte, währenddem ich im kontinuierlichen Spektrum, wie wir im folgenden sehen werden, fünf Banden messen konnte. Die beiden kleinen Banden im Funkenspektrum liegen bei $\lambda = 3663$ Å, $\frac{1}{\lambda} = 27300\ \mathrm{cm}^{-1}$ und bei $\lambda = 3514$ Å, $\frac{1}{\lambda} = 28457\ \mathrm{cm}^{-1}$. Henri findet für die Karbonylgruppe ein breites flaches Band zwischen 2700

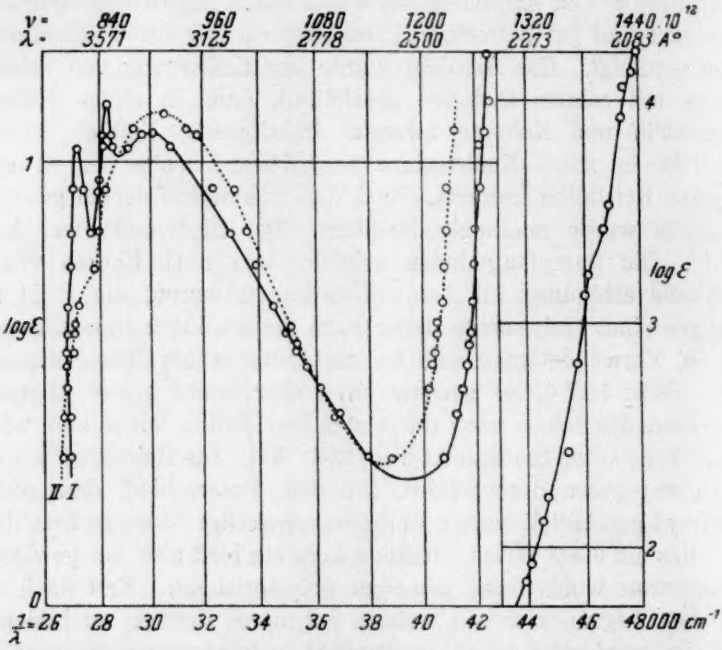



Fig. 4.
Acrolein in Hexan = I; in Alkohol = II (Funkenspektrum).

und 2820 A. Wir haben aber im Acrolein nicht nur die Wirkung der Karbonylgruppe, sondern auch die der Äthylenbindung zu berücksichtigen, welche beide hier eine Nähewirkung aufeinander ausüben. Vergleichen wir die Absorption des Acroleins mit derjenigen des Propionaldehydes [1]), der die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome besitzt. Propionaldehyd hat ein flaches Band mit dem Maximum bei $\lambda = 2788$ Å, $V = 1076 \cdot 10^{12}$, $\varepsilon = 10$. Die Einführung der Äthylenbindung bewirkt somit eine Verschiebung der Bande nach Rot um $181 \cdot 10^{12}$ Einheiten.

[1]) V. Henri, Etudes de Photochimie, S. 85.

Dividieren wir $181 \cdot 10^{12}$ durch die Frequenz $36{\cdot}5 \cdot 10^{12}$, der entsprechenden ultraroten Bande der Karbonylgruppe, so erhalten wir fast genau die Zahl 5. Die Frequenz der Acroleinbande im Ultravioletten ist also: $(30 - 5) \cdot 36{\cdot}5 \cdot 10^{12} = 912 \cdot 10^{12}$.

Das Band für Acrolein liegt bei $895 \cdot 10^{12}$. Die Übereinstimmung ist gut, wenn man berücksichtigt, dass das Maximum der flachen Bande schwer genau zu bestimmen ist. Die Zahl 5 ist massgebend für die Nähewirkung der Karbonylgruppe und der Äthylengruppe im Acrolein.

Der molekulare Absorptionskoeffizient ist für die breite Bande von 10 auf 11·6 Einheiten gewachsen beim Übergang vom Propionaldehyd zum Acrolein. Ein sehr starkes Band hat Acrolein im äussern Ultraviolett, ausserhalb 2080 Å.

Betrachten wir die Absorption des Acroleins in verschiedenen Lösungsmitteln, so finden wir für Alkohol und Wasser eine Verschiebung des Maximums der flachen Bande nach Violett, die ätherische Lösung dagegen zeigt dieselbe spektrale Lage wie die Hexanlösung.

Die Werte für den molekularen Absorptionskoeffizienten für die breite Bande sind für die Hexanlösung am kleinsten, für die Wasserlösung am grössten:

| | $\lambda_m$ | $\varepsilon_m$ | |
|---|---|---|---|
| Acrolein in Hexan | 3350 Å | 11·6 | |
| „ „ Äther | 3350 | etwa 19·5 | |
| „ „ Alkohol | 3278 | 12·6 | Purvis[1]) fand für Alkohol = 3174 Å |
| „ „ Wasser | 3210 | etwa 25 | |

$\lambda_m$ und $\varepsilon_m$ sind die Werte des Maximums der flachen Bande. Es scheint hier die Kundtsche Regel bestätigt zu sein, wonach ein farbloses Lösungsmittel mit grösserem Dispersionsvermögen eine Verschiebung der Absorptionsbanden nach Rot bewirkt, in bezug auf ein Lösungsmittel mit kleinerem Dispersionsvermögen. Anderseits können sich hier auch chemische Einflüsse geltend gemacht haben. Alkohol und Wasser besitzen eine Hydroxylgruppe, sind also chemisch nicht indifferent, wie z. B. Hexan. Zur Kontrolle, ob sich in Wasser etwa Polymere des Acroleins gebildet haben könnten, machte ich einige Molekulargewichtsbestimmungen in Wasser. Sie ergaben alle in Übereinstimmung mit den Literaturangaben, dass die wässerige Lösung das Acrolein in molekularer Form enthält.

[1]) Purvis und McClevland, Journ. Chem. Soc. **103**, 433 (1913).

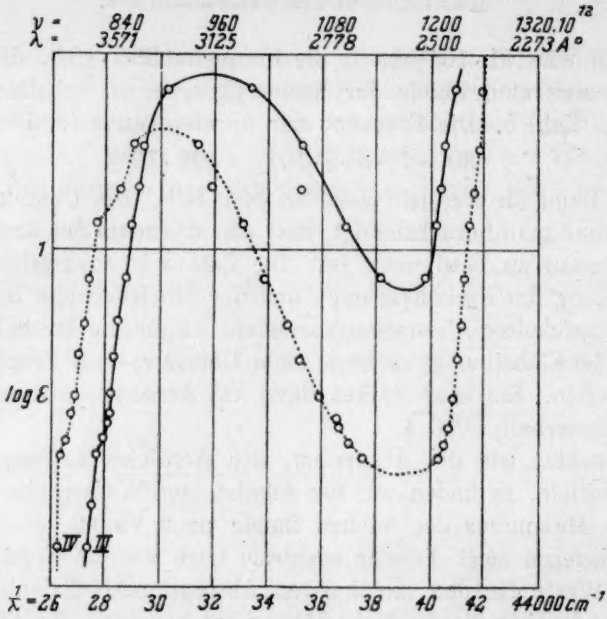



Fig. 5. Acrolein in Wasser = III; in Äther = IV (Funkenspektrum).

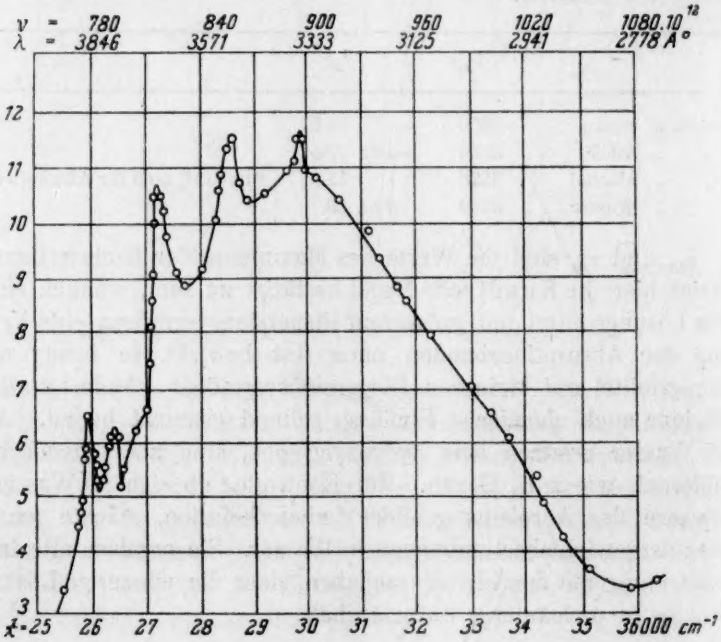



Fig. 6. Acrolein in Hexan (kontinuierliches Spektrum).

Die kleinen Banden sind nur in Hexan zu erhalten. In der Kurve (Fig. 6), die durch Ausmessen des kontinuierlichen Spektrums im Photometer erhalten wurde, ersieht man sowohl die genaue Lage, sowie die Form der kleinen Banden sehr schön. Wie man später bei den Dampfmessungen ersehen kann, besteht eine schöne Übereinstimmung der kleinen Banden mit den entsprechenden Absorptionsbanden des Acroleindampfes.

Die Maxima der kleinen Banden liegen bei:

$$\lambda = 3852,\ 3785,\ 3665,\ 3492,\ 3348\ \text{Å}.$$

### 5. Crotonaldehyd.

$$CH_3CH{=}CH{-}CHO.$$

Ich stellte Crotonaldehyd dar durch Kondensation von reinem Acetaldehyd mit Natriumsulfit[1]) und Zersetzung des Aldols durch Destillation nach einer Vorschrift von Grignard und Reif. Das Sulfit reinigte ich durch Kristallisation. Der fraktionierte und ausgefrorene Crotonaldehyd zeigte einen Siedepunkt von 104—105°. Zur Kontrolle der Reinheit stellte ich eine zweite Portion nach einer Vorschrift von W. R. Orndorff dar[2]), indem ich anstatt Natriumsulfit, Kaliumkarbonat verwendete. Die Reinigung wurde, wie oben angegeben, durchgeführt. Der Siedepunkt war 104—105°. Beide Produkte zeigten dasselbe Dampfspektrum. Ich photographierte wie bei Acrolein, die Lösungen von Hexan und Alkohol (Fig. 7) mit den Konzentrationen:

$$\frac{n}{1},\ \frac{n}{10},\ \frac{n}{100},\ \frac{n}{1000},\ \frac{n}{10000}.$$

| | $\lambda_m$ | $\frac{1}{\lambda_m}$ | $V_m$ | $\varepsilon_m$ |
|---|---|---|---|---|
| Crotonaldehyd in Hexan . . . | 3290 Å | 30400 $cm^{-1}$ | $912 \cdot 10^{12}$ | 18·4 |
| „ „ Alkohol . . . | 3205 Å | 31200 $cm^{-1}$ | $936 \cdot 10^{12}$ | 19·5 |

Purvis[3]) findet das Band in Alkohol bei 31300 $cm^{-1} = \frac{1}{\lambda_m}$.

Gegenüber Acrolein hat also eine kleine Verschiebung der flachen Bande gegen Violett stattgefunden, trotz der Einführung einer $CH_3$-Gruppe ins Molekül, die bei normalen gesättigten Alkoholen eine Verschiebung nach Rot um $20 \cdot 10^{12}$ Einheiten bewirkt. In der Hexanlösung beträgt die Verschiebung des Crotonaldehyds etwa $17 \cdot 10^{12}$ Ein-

[1]) Grignard und Reif, Bl. (4) I, 114 (1907).
[2]) W. R. Orndorff und S. B. Newbury, M. **13**, 516.
[3]) Purvis and Mc. Clevland Soc. **103**, 433 (1913).

heiten gegenüber dem entsprechenden Acroleinband. Diesen Effekt fand Ley[1]) bei Stilben, Methylstilben u. a. — Eine Eigentümlichkeit die einem Anfangsglied einer homologen Reihe zukommt, ist das Auftreten von kleinen Banden der Acroleinlösung in Hexan, während Crotonaldehyd in Hexan keine kleinen Banden hat. Andeutungen von kleinen Banden scheinen da zu sein. Im Dampfspektrum von Croton

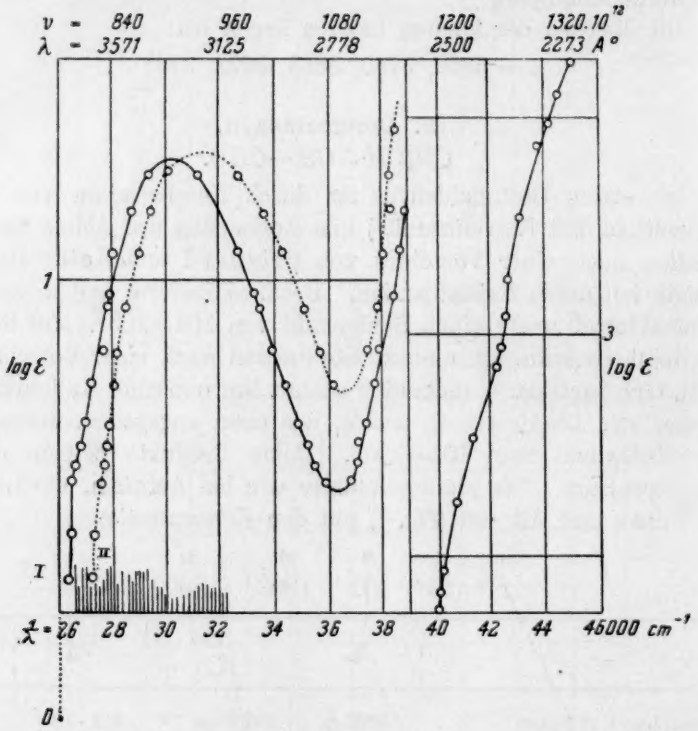



Fig. 7.
Crotonaldehyd in Hexan = I; in Alkohol = II (Funkenspektrum).

aldehyd findet man für das nämliche Gebiet wie für Acrolein Dampfbanden, entsprechend dem aufsteigenden Kurvenast der Lösung, der gegen Rot liegt. Die Dampfbanden des Crotonaldehyds sind in annähernd gleichen Abständen ausgebildet, währenddem für Acrolein typische Gruppen auftreten, die den kleinen Banden in Lösung entsprechen. Als Vergleich zeichnete ich die Dampfbanden in Fig. 7 ein.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 243 (1917); **51**, 1808 (1918); Zeitschr. f. wiss. Phot. **18**, Heft 9/10.

Wie bei Acrolein, so zeigt auch hier die Alkohollösung eine Verschiebung nach Violett gegenüber der Hexanlösung um etwa 85 Å. (Acrolein 72 Å).

Ebenfalls in Übereinstimmung mit Acrolein liegt das Maximum der Bande in Alkohol um 1·1 Einheiten höher als für Hexan (Acrolein 1·0). Eine zweite sehr intensive Bande liegt für Crotonaldehyd im äussersten Ultraviolett.

### 6. Glyoxal.

$$0 = CH - CH = 0.$$

Das Polyglyoxal ist in guter Form käuflich bei der Firma Th. Schuchardt, Görlitz. Ich stellte daraus das monomolekulare Glyoxal dar nach einer Vorschrift von Harries und Temme[1]), indem ich das Polyglyoxal mit Phosphorpentoxyd erhitzte. Das grünlich gefärbte Gas wurde in einer Vorlage (Destillierkölbchen mit Schliff) in Äther-Kohlensäurekühlung aufgefangen, wobei das Gas zu schönen gelblichen Kristallen erstarrte (in feinen Blättchen sind die Kristalle weiss). Nach dem Schmelzen wurde sogleich fraktioniert ohne umzuschütten, und wieder in einer gekühlten Vorlage, die an die erste angeschmolzen war, aufgefangen. — Der Siedepunkt war 50°. Alle Operationen wurden unter Abschluss von Feuchtigkeit ausgeführt. Nun nahm ich die Kristalle in wenig optisch reinem Hexan auf und kristallisierte in Äther-Kohlensäure das Glyoxal wieder aus. Die aus Hexan erhaltenen Kristalle waren schön weiss gefärbt. Beim Schmelzen entstand eine gelb gefärbte Flüssigkeit. Auch die Lösungen sind gelb. Ich photographierte Hexanlösungen von den Konzentrationen: $\frac{n}{1}$, $\frac{n}{10}$, $\frac{n}{100}$, $\frac{n}{1000}$, $\frac{n}{10000}$. Erst von der Lösung $\frac{n}{10}$ ab tritt Absorption in dem uns zugänglichen Spektralgebiet auf.

Wie aus der Kurve (Fig. 8) ersichtlich, hat Glyoxal kleine Banden im sichtbaren Spektrum und im langwelligen Ultraviolett. Die ersten 5 Banden lassen sich gut ausmessen, die darauf folgenden sehr schwachen Banden sind nicht mehr genau auszumessen, wohl aber ist im kontinuierlichen Spektrum ihre Lage genau zu bestimmen. Im ganzen zählte ich 17 Banden mit den folgenden Lagen (Tabelle, S. 298).

Ein sehr starkes Band findet sich im äusseren Ultraviolett bei etwa 1960 Å. Zwischen diesem äusseren Band und den kleinen Banden befindet sich ein flaches breites Band, dessen Maximum schwer mit Sicherheit zu bestimmen ist.

[1]) B. 40, 165 (1907).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Band | = 4613 Å | = 21678 $cm^{-1}$ | 10. Band | = 3670 Å | = 27248 $cm^{-1}$ |
| 2. „ | 4483 | 22306 | 11. „ | 3542 | 28233 |
| 3. „ | 4330 | 23195 | 12. „ | 3487 | 28678 |
| 4. „ | 4199 | 23815 | 13. „ | 3359 | 29771 |
| 5. „ | 4095 | 24420 | 14. „ | 3301 | 30294 |
| 6. „ | 4013 | 24919 | 15. „ | 3187 | 30377 |
| 7. „ | 3935 | 25413 | 16. „ | 3154 | 31706 |
| 8. „ | 3863 | 25887 | 17. „ | 3119 | 32062 |
| 9. „ | 3768 | 26539 | | | |

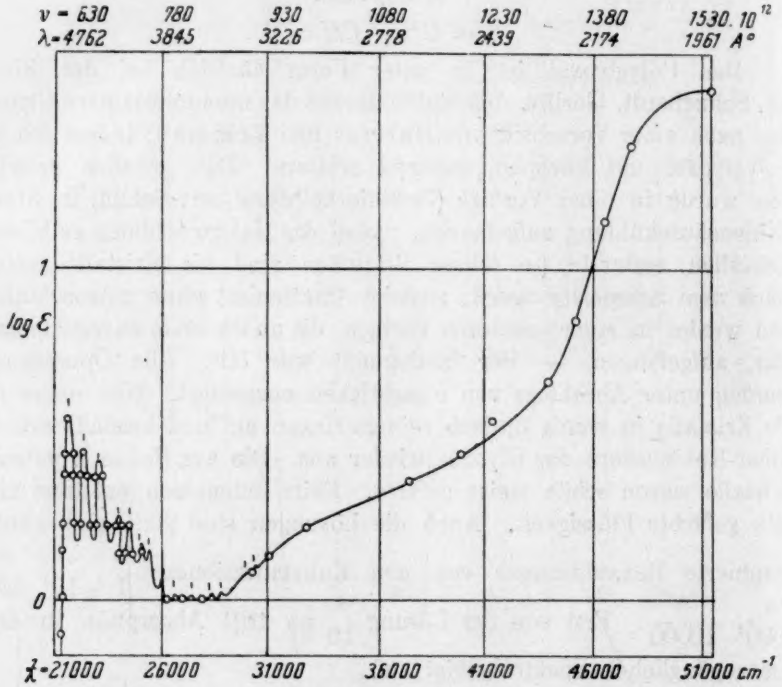



Fig. 8.
Glyoxal in Hexan (Funkenspektrum).

## B. Dampfspektra.

### 1. Acrolein.

Zu den Dampfaufnahmen wurde das unter b bei Acrolein beschriebene Produkt verwendet. Das Acrolein zeigt Absorptionsbanden von $\frac{1}{\lambda} = 24195 - 30678\ cm^{-1}$ ($\lambda = 4133 - 3260$ Å), bis wohin ich die Banden messen konnte, und weiter nach Violett. Ich mass die Absorptionsbanden mit den Feinzerteilungen bei Drucken von 20, 42,

123 und 166 mm. Kleinere Drucke lassen nur die stärkeren Absorptionsgebiete hervortreten, von etwa 42 mm ab beginnt ein Teil der Banden in eine kontinuierliche Absorption überzugehen. Stärker ausgebildete Absorptionsgruppen wechseln mit schwächeren Absorptionsgebieten ab.

Wie man aus der Fig. 9 ersieht, stimmen die Hauptgruppen der Dampfbanden mit den kleinen Banden der Hexanlösung sehr schön

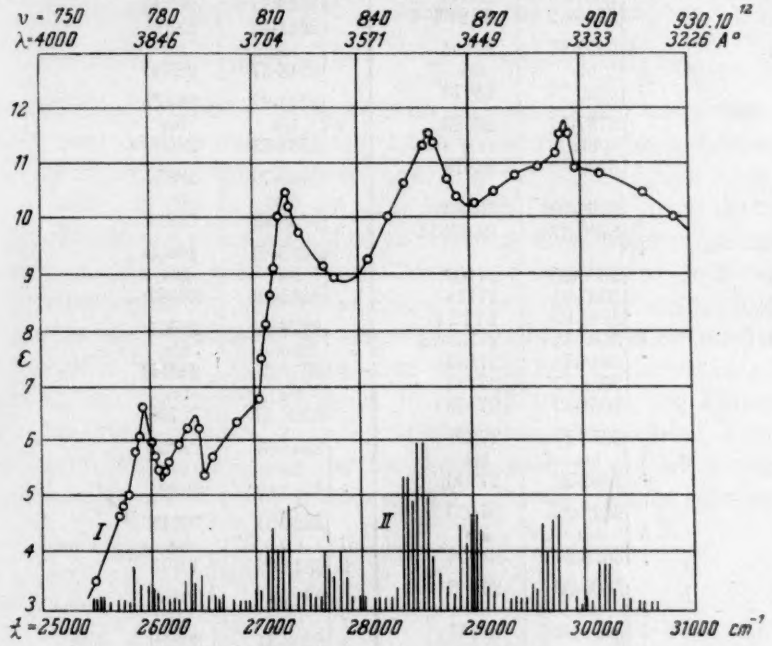



Fig. 9.
Acrolein in Hexan = I; in Dampf = II.

überein. Die Dampfbanden sind wenig nach Rot verschoben gegenüber den Lösungsbanden.

Von den vielen Messungswerten (ich mass mit den Feinverteilungen etwa 350 Linien für Acrolein, für Glyoxal etwa 250) führe ich in folgender Tabelle nur die Werte für die Linien der starken Hauptgruppen an. Die Werte für die schwächeren Banden und deren Feinverteilungen werde ich gern jedem Interessierten zur Verfügung stellen, sobald die Rechnungen über die Serienauflösung des Acroleins und des Glyoxals, die von Henri in Angriff genommen sind, beendigt sein werden.

| | $\lambda$ | $\frac{1}{\lambda}$ | | $\lambda$ | $\frac{1}{\lambda}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 4133 Å | 24195 $cm^{-1}$ | | 3528·66 | 28339 $cm^{-1}$ |
| | 4063·78 | 24608 | | 3527·49 | 28349 |
| $a_1$ | 4060·7 | 24626 | | 3526·19 | 28359 |
| | 4056·7 | 24651 | | 3524·97 | 28369 |
| | 3869·08 | 25846 | | 3524·14 | 28376 |
| $a$ | 3867·82 | 25854 | $c$ | 3523·13 | **28384** |
| | 3866·32 *v* | **25864·4** | | 3522·32 | 28390 |
| | 3858·87 | 25914 | | 3521·42 | 28398 |
| $a$ | bis | bis | | bis | bis |
| | 3850·19 | 25973 | | 3516·37 | 28338 |
| | 3797·53 | 26333 | | 3511·62 | 28477 |
| $a$ | bis | bis | $c$ | bis | bis |
| | 3790·92 | 26379 | | 3498·63 | 28583 |
| | 3783·19 | 26433 | | 3465·79 | 28854 |
| $a$ | 3780·27 *v* | 26453·14 | $e$ | bis | bis |
| | | | | 3458·49 | 28915 |
| | 3688·85 | 27109 | | 3453·69 | 28955 |
| | 3687·61 | 27118 | $e$ | bis | bis |
| | 3686·83 | **27124** | | 3449·82 | 28987 |
| $b$ | 3685·45 *v* | 27133·73 | | 3378·23 | 29601 |
| | 3684·75 | 27139 | | bis | bis |
| | 3683·82 | 27146 | $d$ | 3373·64 | **29641** |
| | 3681·49 | 27163 | | bis | bis |
| | | | | 3366·33 | 29706 |
| | 3673·17 | 27224 | | 3363·81 | 29728 |
| $b$ | bis | bis | $d$ | bis | bis |
| | 3662·22 | 27306 | | 3353·39 | 29821 |
| | 3623·20 | 27600 | | 3320·94 | 30112 |
| $b$ | bis | bis | $d$ | bis | bis |
| | 3615·87 | 27656 | | 3314·02 | 30175 |
| | 3609·00 | 27708 | | 3311·61 | 30197 |
| $b$ | bis | bis | $d$ | bis | bis |
| | 3604·82 | 27741 | | 3298·31 | 30319 |

Die Bandenköpfe $a_1$, $a$, $b$, $c$ und $d$ haben analoge Struktur. Nach Ultraviolett können noch mehr solcher Köpfe liegen, deutlich ist noch ein Kopf $e$ zu erkennen, aber nicht mehr auszumessen. Bildet man die Differenzen der Schwingungszahlen der intensivsten Linien der Bandenköpfe $a_1 - a$, $b - a$, $c - b$, $d - c$, so findet man die Zahlen:

$$25864{\cdot}4 - 24608 = 1256{\cdot}4$$
$$27124 - 25864{\cdot}4 = 1259{\cdot}60$$
$$28384 - 27124 = 1260$$
$$29641 - 28384 = 1257.$$

Also in guter Übereinstimmung 1260.

## 2. Crotonaldehyd.

Der Crotonaldehyd war dargestellt und gereinigt wie im vorigen Kapitel beschrieben ist. — Das Dampfspektrum zeigt eine Menge Banden für dasselbe Gebiet wie Acrolein. Für Acrolein befindet sich das Bandengebiet zwischen

$$\frac{1}{\lambda} = 24195 \text{ cm}^{-1} \ (\lambda = 4133 \text{ Å}) \text{ und } \frac{1}{\lambda} = 30678 \text{ cm} \ (\lambda = 3260 \text{ Å})$$

und weiter nach Violett. Für Crotonaldehyd liegt es zwischen

$$\frac{1}{\lambda} = 26274 \text{ cm}^{-1} \ (3806 \text{ A}) \text{ und } \frac{1}{\lambda} = 32085 \text{ cm}^{-1} \ (3117 \text{ A})$$

und weiter nach Violett. Indem Acrolein charakteristisch ausgebildete Gruppen von Banden aufweist, die mit den kleinen Banden in Lösung übereinstimmen, so zeigt Crotonaldehyd trotz der geringfügigen Änderung in dem Bau der Molekel ein ganz anderes Dampfspektrum (siehe Fig. 7). Die Banden in Crotonaldehyd folgen sich in ziemlich gleichmässigen Abständen unter häufiger Bildung von Doubletten. In Bezug auf die Acroleinbanden sind sie sehr schwach und unscharf ausgebildet. Wenn man die Intensitäten der einzelnen Banden von Crotonaldehyd untereinander vergleicht, so kann man deutlich fünf stärkere Gebiete erkennen, die wahrscheinlich auch in Lösung in Form von kleinen Banden auftreten würden, wenn sie stärker ausgebildet wären. — Es seien im folgenden die Lagen der Banden angegeben, wie ich sie für Drucke von 14 und 17 mm gemessen habe. Da die Banden sehr un-

| λ | λ | λ | λ |
|---|---|---|---|
| 3806 A | 3581·9 Å | 3444 Å | 3241 Å |
| 3781·5 stark | 3574 | 3437 | 3232 |
| 3772·6 stark | 3568 | 3429 | 3216 |
| 3748 | 3559 | 3425 | 3206 |
| 3741 | 3552 | 3415 | 3196 |
| 3727·8 st. | 3538·6 st. | 3403 | 3180 |
| 3717·6 st. | 3531·9 st. | 3390 | 3178 |
| 3716 st. | 3526 | 3374 | 3166 |
| 3707·8 st. | 3518 | 3361 | 3163 |
| 3692 | 3514 | 3352 | 3160 |
| 3683 | 3504 | 3339 | 3158 |
| 3665 | 3497 | 3328 | 3149 |
| 3650 | 3491 | 3314 | 3143 |
| 3639 | 3483 | 3303 | 3138 |
| 3625 | 3496 | 3291 | 3136 |
| 3617·5 | 3469 | 3277 | 3130 |
| 3611·6 | 3465 | 3268 | 3129 |
| 3603·5 | 3455 | 3255 | 3126 |
| 3595 st. | 3451 | 3251 | 3119 |
| 3586 st. | | 3244 | 3117 |

scharf sind und keine scharfen Kanten aufweisen, musste ich mich mit Mittelwerten begnügen.

(Die Zahlen mit Klammer gehören zu einem Band, bei dem die beiden Ränder ausgemessen sind.)

### 3. Glyoxal.

Zur Dampfaufnahme wurde dasselbe Glyoxal verwendet wie für die Lösung. Die Aufnahmen wurden immer gleich nach der Dar-

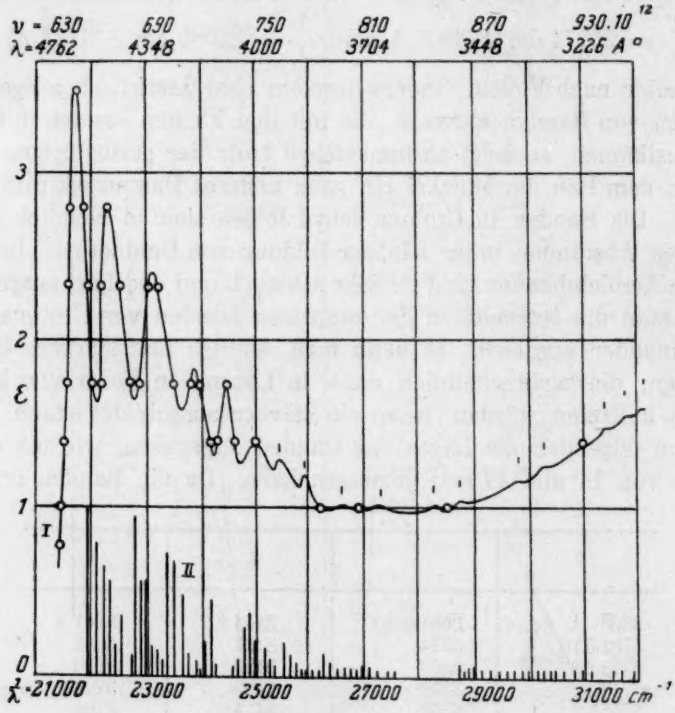



Fig. 10.
Glyoxal in Hexan = I; in Dampf = II.

stellung gemacht, da Glyoxal schon nach kurzer Zeit polymerisiert. — Bei kleinen Drucken unterhalb 30 mm tritt im sichtbaren Spektrum eine Gruppe sehr scharfer Absorptionsbanden auf. Bei einem Druck von 15 mm z. B. konnte ich die Banden und deren Feinstruktur messen für ein Gebiet von $\frac{1}{\lambda} = 21952 - 24253$ cm$^{-1}$ ($\lambda = 4554 - 4123$ A). Geht man zu höheren Drucken über, so erscheint ein neues Absorptionsgebiet im Ultraviolett, das aber nicht mehr so scharfe Banden aufweist,

wie das Absorptionsgebiet im Sichtbaren. Ich mass für die Drucke von 47, 77 und 182 mm die Banden dieses Spektralgebietes. Sie befanden sich zwischen $\frac{1}{\lambda} = 24533 - 33099\ \text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 4076 - 3021$ A).

Dieses zweite Absorptionsgebiet hat also dieselbe spektrale Lage wie das Absorptionsgebiet für Acrolein. Ferner zeigt auch Glyoxal, ähnlich wie Acrolein, starke Absorptionsgruppen, die wiederum mit den kleinen Banden der Hexanlösung übereinstimmen. Dabei ist zu bemerken, dass, wie bei Acrolein, eine kleine Verschiebung der Dampfbanden gegenüber den Lösungsbanden nach Rot stattgefunden hat. Im folgenden möchte ich einen kurzen Auszug des grossen Zahlen-

| | $\lambda \cdot$ Å | $\frac{1}{\lambda}$ cm$^{-1}$ | | $\lambda \cdot$ Å | $\frac{1}{\lambda}$ cm$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 4548·22 *v* | 21986·6 *s* | | 4062·59*v* | 24614·8 |
| *a* | 4546·46 *r* | 21995·1 *s* | | 4050·21*v* | 24690·1 |
| | 4526·98 *v* | 22089·8 *s* | | | |
| | 4524·98 *r* | 22099·5 *s* | | 4033·98 *v* | 24789·4 |
| | | | *a* | 4018·40 *v* | 24885·5 |
| | 4511·14 *r* | 22167·3 | ⋮ | 4008·90 *v* | 24944·4 |
| | 4506·22 *v* | 22191·5 | | | |
| | 4504·10 *r* | 22202·0 | | 3992·65 *v* | 25046·0 |
| | 4499·55 *r* | 22224·4 | | 3985·01 *v* | 25094·0 |
| | 4444·94 *v* | 22497·5 | | 3975·53 *v* | 25153·9 |
| | 4440·85 *r* | 22518·2 | | 3907·74 *v* | 25590·2 |
| | 4415·30 *v* | 22625·0 | | 3901·14 *v* | 25633·5 |
| | 4410·93 *v* | 22671·0 | | 3886·45 *v* | 25730·4 |
| | | | | 3880·60 *v* | 25769·2 |
| | 4401·42 *v* | 22719·9 *s* | | 3872·70 *v* | 25821·8 |
| *b* | 4390·84 *v* | 22774·7 | | 3860·12 *v* | 25905·9 |
| | 4379·67 *v* | 22832·8 | | 3826·08 *v* | 26136·4 |
| | 4359·91 *v* | 22936·3 | | 3823·64 *v* | 26153·1 |
| | 4344 | 23020 | | | |
| | 4316·24 *v* | 23168·3 | *a* | 3815·02 | 26212·2 |
| | 4303·60 *v* | 23236·4 | ⋮ | | |
| | 4296·47 *v* | 23274·9 | | 3811·36 | 26237·4 |
| | | | | 3772·42 *v* | 26508·2 |
| | 4278·74 *v* | 23371·4 | | 3759·28 *v* | 26600·8 |
| *a* | 4276·69 *r* | 23382·6 | | 3754·95 *v* | 26631·5 |
| ⋮ | 4260·70 | 23470·3 | | 3722·72 *v* | 26862·1 |
| | 4229·97 *v* | 23641·0 | | | |
| | 4215·33 *v* | 23723·0 | | | |
| | 4161·90 *v* | 24027·5 | | | |
| *b* | 4152·98 *v* | 24079·1 | | | |
| ⋮ | 4142·83 *v* | 24138·1 | | | |
| | 4140·21 *v* | 24153·4 | | | |
| | 4065·10 *v* | 24599·6 | | | |

Von hier weg sind keine scharf abgeschnittenen Kanten mehr, ich konnte aber die Feinstruktur der Banden noch messen bis $\lambda = 3435{\cdot}11$ Å und die Lage der äussersten Banden bis = 3021 Å.

*v* = Kante nach Violett scharf abgeschnitten.
*r* = „ „ Rot „ „
*s* = starkes Band.

materials geben, indem ich mich auf die Zahlen für die starken Absorptionsgruppen und die Werte für die scharf ausgebildeten Kanten der Absorptionsbanden beschränke.

Die mit *a* bzw. *b* bezeichneten Gruppen zeigen ähnliche Struktur. Die *a*-Gruppen folgen sich in gleichen Abständen von etwa 1390 Frequenzeinheiten.

## Schlussbemerkungen.

Es ist wichtig, dass die zu photographischen Aufnahmen verwendeten Körper sehr rein sind, und das namentlich für Dampfbilder, da hier sehr kleine Verunreinigungen noch deutlich bemerkbar sind. — In Dampf müssen mehrere Platten gemacht werden, bis man das Absorptionsgebiet gut fokusiert erhält, so dass genaue Messungen gemacht werden können. Für Acroleindampf allein wurden 15 Aufnahmen gemacht. Für mein ganzes Versuchsmaterial machte ich 85 Platten mit einer sehr grossen Menge Spektren. — Die Auflösung des Acroleinspektrums in Serien ist Henri schon weitgehend gelungen, und es ist von grossem Interesse, daraus die Werte für die Trägheitsmomente zu bestimmen, die uns einen Einblick in die Struktur der Acroleinmolekel erlauben werden, was hier doppelt interessant ist, da wir es mit einem sehr unbeständigen, leicht polymerisierbaren Körper zu tun haben.

Die Arbeit wurde ausgeführt im Physik.-Chem. Institut der Universität Zürich.